UNIVERSIDAD POLITÉCNICA DE MADRID

DEPARTAMENTO DE CONSTRUCCIÓN Y TECNOLOGÍA ARQUITECTÓNICAS DE LA ETSAM

GENERACIÓN DE UN NUEVO REVESTIMIENTO ARQUITECTÓNICO, A PARTIR DEL GRAFENO, APLICADO A LAS PINTURAS EXTERIORES DE LOS EDIFICIOS.

Doctorando

D. PEDRO RAFAEL DE LA PEÑA BENÍTEZ

Directores

Dr. ALFONSO GARCÍA SANTOS

Doctor Arquitecto por la Universidad Politécnica de Madrid

Dra. MARTA CASTELLOTE ARMERO

Doctora en Ciencias Químicas por la Universidad de Zaragoza

2017

Tribunal nombrado por el Magfco. y Excmo. Sr. Rector de la Universidad Politécnica de Madrid, el día XX de XXXXXXX de 201X

TRIBUNAL DE TESIS

Presidente:

Vocal 1º:

Vocal 2º:

Vocal 3º:

Secretario:

Suplente:

Suplente:

Realizado el acto de defensa y lectura de la tesis el día de 201X , en la Escuela Técnica Superior de Arquitectura de Madrid.

Calificación:…….

El PRESIDENTE LOS VOCALES

EL SECRETARIO

Nostris maioribus,

aequalibus,

posterisque.

AGRADECIMIENTOS

Quisiera agradecer, en primer lugar, el apoyo que me han dado mis dos directores, Alfonso García Santos y Marta Castellote Armero, sin cuyo asesoramiento y orientación esta tesis no hubiera sido posible.

Agradecer también, al Instituto Eduardo Torroja de ciencias de la construcción y a todas las personas que allí trabajan, el haberme ofrecido todo tipo de facilidades para desarrollar mi trabajo allí, en especial a María Sapiña Escrivá, Eva Jiménez Relinque, María Grande Jara y a Fran J. Rubiano Sánchez, por su continuo asesoramiento y su predisposición a colaborar en cualquier aspecto de la investigación.

A Ricardo Santonja Jiménez y a su mujer Ivonne, por ser las personas que me animaron a hacer la tesis sobre el estudio de la importancia de la envolvente arquitectónica.

A Rogelio Sánchez Verdasco, cuya amistad y apoyo desinteresado, me dio la oportunidad de conocer a las personas que me han permitido realizar la experimentación.

A las empresas de pinturas Proliser y la Pinturería, que me facilitaron las pinturas con las que se realizó la experimentación.

A María del Dulce Nombre Sánchez Cifuentes y a José Manuel Gayoso Vázquez, por darme la oportunidad de dar clases y conferencias en la Facultad de Bellas Artes de la UCM, alentarme en las horas bajas de este trabajo y compartir buenos y malos momentos.

A Berta García Fernández, a Antonio Álvarez Fernández-Balbuena y a Chema Losada Sanz de la Facultad de Óptica y Optometría de la UCM, por toda la ayuda prestada, por ser tan encantadores con todo lo que les preguntaba y darme ilusión con cada una de sus palabras.

A José Luis Álvarez-Sala Walther, Decano de la Facultad de Medicina de la UCM, a Jorge García Seoane, a Paloma Ortega Molina, a Paloma Astasio Arbiza, a David Martínez Hernández y a su mujer Juana Mª. Santos Sancho, por su ayuda e interés en el desarrollo de la tesis, además del ánimo que me han prestado en todo momento.

A Jorge Arús Hita, Vicedecano de la Facultad de Filología de la UCM, por su ayuda con el latín.

A Eva María Delgado Cánovas, de la Escuela de Técnica Superior de Arquitectura de Madrid, por su amabilidad y por ser una ayuda constante en todo lo relacionado con trámites administrativos, los cuales han llegado a ser exasperantes.

A mis compañeros de trabajo, cuyo interés constante por la investigación y el estado de la tesis, supuso un continuo aliciente y estímulo en no perder el ánimo ni la constancia. Especialmente a Nuria Vendrell Guerrero, a Fernando Paz López, a Andrés I. González Mateus, a Juan Fco. García Castillo, a Jesús Escalera Rubio, que me recordaron que existe un mundo fuera de la tesis. A Fernando de la Peña Grondona por su ayuda con las fotos, a Ernesto Prado Díez por su buen carácter y afabilidad en el trato y a Cristina Cebamanos Bueno por su ayuda con las traducciones.

A mi amigo Luis Calvo Diez, por ser la primera persona que me puso en el camino de la tesis.

A todos ellos mis mejores deseos para el futuro y un fuerte abrazo.

Por último agradecer a mi familia la paciencia que han tenido conmigo todos estos años. Todo lo que soy y todo lo que pueda llegar a ser es gracias a mi familia.

A Aurelia, a Macu y a Laura.

TESIS DOCTORAL

RESUMEN

En este trabajo, realizado para optar al grado de doctor, se investigan las posibilidades que ofrece la nanotecnología en la arquitectura a través de la aplicación del grafeno en las pinturas exteriores que actualmente se utilizan en la construcción. Mediante la experimentación y el análisis de los procesos es posible demostrar que el grafeno es un revestimiento arquitectónico que mejora las propiedades mecánicas y de durabilidad de las pinturas exteriores.

Los objetivos de esta investigación se han dirigido a conseguir un revestimiento arquitectónico mejorado con uno de los materiales tecnológicamente más avanzado, a lograr que mejoren sus propiedades físicas y químicas de este revestimiento y a obtener un proceso de fabricación fácil de realizar a gran escala.

La tesis comienza con la selección adecuada de los materiales y la caracterización de los elementos iniciales, para lo que se relacionó el tipo de pintura con el tipo de grafeno más adecuado a los caracteres químicos. Para ello se ha partido de doce pinturas para exteriores y de dos variantes de grafeno, que son, según la literatura científica existente, los precursores más adecuados para conseguir unos resultados positivos. Se ha revisado la documentación disponible en cuanto a la experimentación realizada con las pinturas, los polímeros y el grafeno, al objeto de conocer las propiedades de cada una de estos elementos. Asimismo, se ha buscado el enfoque que, desde un punto de vista químico, se ha estimado como el más adecuado para lograr los objetivos propuestos. También se ha estudiado la compatibilidad química con las variantes de grafeno utilizadas, determinándose cuáles eran las mezclas y las proporciones óptimas, en función de su naturaleza, para desarrollar posteriormente el método de procesado escalable para la obtención de un material constructivo.

Para la caracterización pormenorizada de los materiales empleados, se utilizaron técnicas de microscopía óptica, microscopía electrónica de barrido, fluorescencia de rayos X, análisis electroforético y difracción por rayos X, con las que pudieron determinarse con exactitud las condiciones de partida, para así poder comprender, posteriormente, las reacciones producidas una vez aplicado el grafeno. Tras realizar esa caracterización, se efectuaron las tandas de muestras en atención a la normativa de aplicación vigente. Luego esas mismas muestras se sometieron a distintos ensayos de comportamiento ante una cámara de luz ultravioleta, una cámara de ciclos higrotérmicos y a los agentes atmosféricos. Se tomaron datos periódicos de la evolución cromática de esas muestras con el objeto de analizarlas y obtener con ello un modelo que permita predecir el comportamiento final que adquiere, en función de su color inicial, la pintura tratada con grafeno. Además, se llevaron a cabo, ensayos de reflectancia difusa, de brillo, de conductividad eléctrica, de tinción fotocatalítica, de ángulo de contacto, de dureza por lápiz y de corte por enrejado.

El material compuesto obtenido con pinturas mejoró la vida útil de las pinturas al agua, en cuanto a su estabilidad cromática y química, hasta en un 70%, ante la exposición a los agentes atmosféricos. No ocurrió así en las pinturas con disolvente orgánico, con las que los resultados fueron más dispares, aunque en algunos casos se mejoró su vida útil hasta en un 47,69%. La velocidad en la pérdida de brillo se redujo en hasta un 63,63%. La conductividad eléctrica para la pintura acrílica al agua y con un 1% en peso de óxido de grafeno mejoró en un 48%. La hidrofobicidad superficial de las muestras aumentó, llegando a una pérdida humectativa del 30,62% para la muestra de pintura al silicato con disolvente y con un 1% en peso de óxido de grafeno reducido. Las propiedades mecánicas de adherencia al sustrato mejoraron en dos grados la norma UNE-EN ISO 15184:2012 y en un grado la norma UNE-EN ISO 2409:2013.

Los resultados obtenidos en este trabajo confirman los estudios realizados en otros campos de investigación, en los que se desarrollan polímeros compuestos con variantes de grafeno y se obtuvieron mejoras de comportamiento químico y mecánico. Si bien no existe una experimentación específica con pinturas aplicadas en la construcción en combinación con estas variantes de grafeno, con los materiales poliméricos empleados se han conseguido mejoras similares.

La investigación realizada ha permitido demostrar que es posible crear un nuevo material compuesto constituido por pinturas para exteriores y variantes de grafeno, aplicable a la envolvente arquitectónica, mejorándose así las propiedades químicas y mecánicas y la capacidad para predecir el comportamiento cromático de las muestras. A ello se añade el que la facilidad que se encuentra en su producción permite su desarrollo a nivel industrial. Por otro lado, esta misma investigación abre otras posibilidades de estudios futuros, en los que se analicen otras pinturas y se lleven a cabo ensayos diferentes a los desarrollados en esta tesis.

Las posibilidades que permite el grafeno en la arquitectura también se recogen en el capítulo de futuras líneas de investigación. En este sentido, este trabajo puede servir de base para el desarrollo de nuevos materiales y de sistemas constructivos que utilizen el grafeno como elemento tecnológicamente avanzado.

ABSTRACT

This dissertation, made to obtain the Doctorate, focuses on the possibilities offered by nanotechnology in architecture through the application of graphene in exterior paints that are currently used in construction of buildings. Through experimentation and analysis of processes it is possible to demonstrate that graphene is an architectural cladding that improves the mechanical properties and durability of exterior paints.

The objectives of this research are to achieve an improved architectural cladding with one of the most technologically advanced materials, to improve its physical and chemical properties, and to obtain a manufacturing process that is easy to perform on a large scale.

The thesis begins with the appropriate selection of materials and the characterization of the initial elements, for that purpose was related the type of paint with the type of graphene most suitable to the chemical characters. In this sense, twelve exterior paints and two graphene variants have been used, which are according to the existing scientific literature the most suitable precursors to achieve positive results. We have reviewed the available documentation regarding the experimentation with paints, polymers and graphene, in order to know the properties of each one of them. From a chemical point of view, the approach has been estimated as the most adequate to achieve the proposed objectives. The chemical compatibility with the graphene variants used has also been studied, determining the mixtures and the optimum proportions, depending on their nature, to subsequently develop the scalable processing method for obtaining a constructive material.

For the detailed characterization has been used techniques of optical microscopy, scanning electron microscopy, X-ray fluorescence, electrophoretic analysis and X-ray diffraction. This allowed that the starting conditions could be determined with precision and understand later the reactions produced once the graphene was applied. After the characterization, the batches samples were run in accordance with the current regulations. The samples were then subjected to different behavioral tests in front of an ultraviolet light chamber, a hygrothermal cycle chamber and the atmospheric agents. Periodic data were taken from the chromatic evolution of these samples in order to analyze them and obtain a model that allows predict the final behavior that, depending on its initial color, achieves grapheme-treated paint.

Tests of diffuse reflectance, brightness, electrical conductivity, photocatalytic staining, contact angle, pencil hardness and lattice cut were also carried out.

The composite material obtained with paints improved the lifetime of the water-based paints, in reference to their chromatic and chemical stability, by up to 70%, but not in organic solvent paints whose results were very different, although in some cases lifetime were improved by 47.69%. The speed in the loss of brightness was reduced by up to 63.63%. The electrical conductivity for acrylic water-based paint and 1% wt of GO improved by 48%. The surface hydrophobicity of the samples was increased, achieving a wettability loss of 30.62% for the sample of the silicate-based paint with solvent and 1% wt of rGO. The mechanical properties of adhesion to the substrate improved in two grades in the UNE-EN ISO 15184: 2012 standard and one grade in UNE-EN ISO 2409: 2013.

The obtained results confirm the studies carried out in other research fields, where composite polymers with graphene variants are developed and chemical and mechanical behavior improvements are obtained. While there is no specific experimentation with paints applied in the construction of buildings in combination with graphene variants, the polymeric materials employed achieve similar improvements.

The research has demonstrated that it is possible to create a new composite material based on exterior paints and graphene variants, applicable to the architectural cladding, improving its chemical and mechanical properties, predicting the chromatic behavior of the samples and allowing its easy production and development at an industrial level.

This research opens the doors to other possibilities of research with a greater number of paintings and different essays to those developed in this thesis.

The possibilities that the graphene allows in the architecture are also reflected in the chapter of future lines of investigation. This work can serve as a basis for the development of new materials and construction systems using graphene as a technologically advanced element.

GENERACIÓN DE UN NUEVO REVESTIMIENTO ARQUITECTÓNICO, A PARTIR DEL GRAFENO, APLICADO A LAS PINTURAS EXTERIORES DE LOS EDIFICIOS.

ÍNDICE

CAPÍTULO 1 – INTRODUCCIÓN 1

1.1 HIPÓTESIS 3

1.2 OBJETIVOS DE LA INVESTIGACIÓN 4

1.3 REFERENCIAS 6

CAPÍTULO 2 – JUSTIFICACIÓN DE LA INVESTIGACIÓN 7

2.1 PROBLEMÁTICA DE LA NANOTECNOLOGÍA EN LA CONSTRUCCIÓN 8

2.2 JUSTIFICACIÓN DE LA INVESTIGACIÓN 10

2.2.1 Planteamiento teórico 10

2.2.2 Planteamiento práctico 11

2.2.3 Planteamiento metodológico 15

2.3 REFERENCIAS 16

CAPÍTULO 3 – ESTADO DE LA CUESTIÓN 17

3.1 EN RELACIÓN CON LA NANOTECNOLOGÍA 19

3.2 EN RELACIÓN CON LA NANOTECNOLOGÍA EN LA CONSTRUCCIÓN 22

3.2.1 Mejora medioambiental 22

3.2.2 Mejora de las propiedades 23

3.3 EN RELACIÓN CON LA NANOTEC. EN LOS RECUBRIMIENTOS: LA PINTURA 32

3.3.1 Reactividad 32

3.3.2 Corrosión 34

3.3.3 Resistencia y durabilidad 35

3.3.4 Dispositivos electrónicos 36

3.4 EN RELACIÓN CON LA NANOTECNOLOGÍA: EL GRAFENO 38

3.4.1 Grafeno 38

3.4.2 Grafeno como recubrimiento 38

3.4.3 Grafeno como recubrimiento en aplicaciones electrónicas 39

3.4.4 Grafeno como inhibidor de la corrosión 39
3.4.5 Grafeno como revestimiento detector y absorbente 41
3.4.6 Grafeno como potenciador de la resistencia física y química 41
3.4.7 Grafeno como potenciador fotocatalítico 44
3.5 EN RELACIÓN CON EL GRAFENO COMO ADITIVO EN PINTURAS 45
3.6 CUANTIFICACIÓN DEL ESTADO DE LA CUESTIÓN 47
3.7 CONCLUSIONES DEL ESTADO DE LA CUESTIÓN 54
3.8 REFERENCIAS 55
CAPÍTULO 4 – GRAFENO 63
4.1 CARBONO 64
4.2 FORMAS ALOTRÓPICAS DEL CARBONO 65
4.2.1 Lonsdaleíta 66
4.2.2 Fullereno 66
4.2.3 Nanodiamantes 67
4.2.4 Nanotubos de carbono 68
4.2.5 OLC 70
4.2.6 Nanofibras de carbono 70
4.2.7 Nanoconos de carbono 71
4.2.8 Nanocuernos de carbono 72
4.2.9 Puntos cuánticos 72
4.2.10 Grafeno 73
4.2.11 Nanoláminas de grafeno multicapa 74
4.2.12 Nanocintas de grafeno 74
4.3 DERIVADOS DEL GRAFENO 75
4.3.1 Óxido de grafeno 75
4.3.2 Óxido de grafeno reducido 77
4.4 CLASIFICACIÓN DE LOS NANOALÓTROPOS DEL CARBONO 80
4.4.1 Clasificación por tipo de enlace covalente 80
4.4.2 Clasificación por categoría morfológica 81
4.4.3 Clasificación por dimensionalidad 81

4.5 PROPIEDADES DEL GRAFENO 82
4.5.1 Propiedades electrónicas 82
4.5.2 Propiedades ópticas 82
4.5.3 Propiedades mecánicas 83
4.5.4 Propiedades físicas 83
4.5.5 Propiedades térmicas 84
4.5.6 Propiedades químicas 85
4.6 PROPIEDADES ADICIONALES DE LAS LÁMINAS DE GRAFENO 85
4.6.1 Grafeno antibacteriano 85
4.6.1.1 Grafeno - bactericida 86
4.6.1.2 Grafeno – material compuesto 87
4.6.1.3 Grafeno - pinturas 88
4.6.2 Protección contra la corrosión 88
4.7 PROCESOS DE FABRICACIÓN DEL GRAFENO 90
4.7.1 Métodos *Bottom-Up* 90
4.7.1.1 Deposición química en fase de vapor 91
4.7.1.2 Crecimiento sobre sustratos de carburo de silicio 91
4.7.2 Métodos *Top-Down* 92
4.7.2.1 Procesado mecánico de materiales grafíticos 92
4.7.2.2 Procesado químico de materiales grafíticos 93
4.8 REFERENCIAS 97
CAPÍTULO 5 – PINTURA 105
5.1 HISTORIA DE LA PINTURA (BREVE RESEÑA HISTÓRICA) 106
5.2 COMPONENTES DE LA PINTURA 109
5.2.1 Vehículo 109
5.2.1.1 Disolvente o vehículo volátil 109
5.2.1.1.1 Disolventes inorgánicos 110
5.2.1.1.2 Disolventes orgánicos 110
5.2.1.2 Aglutinante o vehículo fijo 114
5.2.2 Pigmento 114
5.2.2.1 Pigmentos de naturaleza inorgánica 115

5.2.2.2 Pigmentos de naturaleza orgánica 116
5.2.3 Agentes auxiliares 117
5.2.3.1 Cargas 117
5.2.3.2 Aditivos 119
5.2.3.2.1 Reductores de dureza del agua 119
5.2.3.2.2 Dispersantes y humectantes 119
5.2.3.2.3 Antiespumantes 120
5.2.3.2.4. Espts., agts. reológicos y antisedimentantes 120
5.2.3.2.5 Agentes antipiel 120
5.2.3.2.6. Plastificantes 121
5.2.3.2.7. Coalescentes 121
5.2.3.2.8. Bactericidas, fungicidas, algicídas e insecticidas 121
5.2.3.2.9 Secantes y conservantes de secado 121
5.2.3.2.10 Mateantes 121
5.3 PROCESO DE SECADO DE LA PINTURA 122
5.3.1 Evaporación 122
5.3.2 Evaporación y coalescencia 122
5.3.3 Evaporación y reacción química 122
5.3.4 Reacción química 123
5.4 PROCESOS DE DISPERSIÓN DE PARTÍCULAS EN PINTURAS 125
5.4.1 Estabilización electrostática 126
5.4.2 Estabilización por fuerzas de hidratación o solvatación 126
5.4.3 Estabilización por enmascaramiento de fuerzas de van der Waals 126
5.4.4 Estabilización estérica 127
5.4.5 Estabilización electroestérica 127
5.4.6 Estabilización por depleción 127
5.5 TIPOS DE PINTURA 128
5.5.1 Clasificación por uso 128
5.5.2 Clasificación por composición 130
5.5.2.1 Pintura a la cal 131
5.5.2.2 Pintura al cemento 131

5.5.2.3 Pintura al silicato 131
5.5.2.4 Pintura de cinc silicato 132
5.5.2.5 Pintura al aceite 132
5.5.2.6 Pintura al esmalte graso 132
5.5.2.7 Pintura acrílica 133
5.5.2.8 Pintura alquídica 133
5.5.2.9 Pintura al clorocaucho 134
5.5.2.10 Pintura bituminosa 134
5.5.2.11 Pintura de poliuretano 134
5.5.2.12 Pintura de resina epoxi 135
5.5.2.13 Pintura de resina vinílica 135
5.5.2.14 Pintura de resina de silicona 136
5.5.2.15 Pintura nitrocelulósica 136
5.5.2.16 Barnices 136
5.5.2.17 Barniz de silicona 136
5.5.2.18 Barniz alquídico 136
5.5.2.19 Pintura al temple 137
5.5.2.20 Pintura plástica 137
5.5.2.21 Pintura martelé 137
5.5.2.22 Pintura de aluminio 137
5.5.2.23 Pintura de protección contra el fuego 138
5.6 PATOLOGÍAS EN LAS PINTURAS 139
5.6.1 Abrasión 139
5.6.2 Amarilleamiento 139
5.6.3 Ampollamiento 139
5.6.4 Arrugamiento 139
5.6.5 Burbuja 140
5.6.6 Caleo, calcinado o enyesamiento 140
5.6.7 Cisura 140
5.6.8 Cordel o cordón 140
5.6.9 Cráteres 140

5.6.10 Cuarteamiento o craquelado 141
5.6.11 Decoloración 141
5.6.12 Depósitos 141
5.6.13 Descamación 141
5.6.14 Descolgamiento 141
5.6.15 Desgaste 142
5.6.16 Eflorescencias 142
5.6.17 Escarchado 142
5.6.18 Exudación o sudoración 142
5.6.19 Floculación 142
5.6.20 *Flop* 142
5.6.21 Flotación 142
5.6.22 Hinchamiento 143
5.6.23 Lágrima 143
5.6.24 *Leafing* 143
5.6.25 Levantamiento 143
5.6.26 Metamerismo 143
5.6.27 Mordiente 143
5.6.28 Moteado 143
5.6.29 Ojo de pez 144
5.6.30 Pegajosidad residual 144
5.6.31 Pelado o exfoliación 144
5.6.32 Piel de naranja 144
5.6.33 *Pot life* 144
5.6.34 Puntas de aguja 144
5.6.35 Rechupado 144
5.6.36 Sangrado 145
5.6.37 Sinéresis 145
5.6.38 Velo o velado 145
5.7 REFERENCIAS 147
CAPÍTULO 6 – PROCEDIMIENTO EXPERIMENTAL: SELECCIÓN DE MATERIALES 149

6.1 PRESELECCIÓN DE PINTURAS 150
6.1.1 Pintura acrílica 151
6.1.2 Pintura alquídica 151
6.1.3 Pintura de poliuretano 152
6.1.4 Resina epoxi 153
6.1.5 Pintura a la cal 155
6.1.6 Pintura al silicato 155
6.2 PRESELECCIÓN DE DERIVADOS DEL GRAFENO 156
6.2.1 GO 156
6.2.2 rGO 157
6.3 SUSTRATO 158
6.4 MATERIALES UTILIZADOS 159
6.4.1 Pinturas 159
6.4.1.1 Composición de las pinturas 161
6.4.2 Derivados del grafeno 162
6.4.3 Dióxido de titanio 162
6.5 CONCLUSIONES DE LA SELECCIÓN DE MATERIALES 163
6.6 REFERENCIAS 164
CAPÍTULO 7 – PROCEDIMIENTO EXPERIMENTAL: CARACTERIZACIÓN 167
7.1 FLUORESCENCIA DE RAYOS X 168
7.1.1 Ensayo de caracterización FRX del GO y rGO. Prop. obtenidas 169
7.2 ZETÁMETRO 169
7.2.1 Ensayo de caracterización de zetámetro del GO y rGO. Prop. obtenidas 172
7.3 DIFRACCIÓN DE RAYOS X 173
7.3.1 Ensayo de caracterización de DRX del GO y rGO. Prop. obtenidas 174
7.3.1.1 Difracción del GO 174
7.3.1.2 Difracción del rGO 175
7.3.2 Ensayo de caracterización de DRX de las muestras de pinturas. Prop. obtenidas 176
7.3.2.1 Difracción de la pintura acrílica al agua 176
7.3.2.2 Difracción de la pintura alquídica con disolvente 178
7.3.2.3 Difracción de la pintura a la cal al agua 179

7.3.2.4 Difracción de pintura al poliuretano al agua 179
7.3.2.5 Difracción de pintura al poliuretano con disolvente 180
7.3.2.6 Difracción de pintura de silicato al agua 181
7.3.2.7 Difracción de pintura de silicato con disolvente 182
7.3.2.8 Difracción de resina epoxi al agua 182
7.3.2.9 Difracción de resina epoxi con disolvente 183
7.3.3 Análisis comparativo de las muestras sin reforzar al agua 184
7.3.4 Análisis comparativo de las muestras sin reforzar con disolvente 185
7.4 MICROSCOPÍA ELECTRÓNICA DE BARRIDO 186
7.4.1 Ensayo de caracterización SEM. Propiedades obtenidas 187
7.5 DENSIDAD DE LAS PINTURAS 189
7.6 VISCOSIDAD DE LAS PINTURAS 189
7.7 pH DE LAS PINTURAS 190
7.8 CONTENIDO COV´s DE LAS PINTURAS 191
7.9 MICROGRAFÍAS DE LAS MUESTRAS 192
7.10 CONCLUSIONES DE LA CARACTERIZACIÓN 195
7.10.1 Conclusiones de la caracterización del GO y rGO 195
7.10.2 Conclusiones de la caracterización de las pinturas 195
7.10.3 Conclusiones de la caracterización de las muestras 196
7.11 REFERENCIAS 197
CAPÍTULO 8 – PROCEDIMIENTO EXPERIMENTAL: ENSAYOS 199
8.1 PREPARACIÓN Y EXAMEN DE MUESTRAS 200
8.1.1 Recepción de las muestras de pintura 200
8.1.2 Recepción de las muestras de GO y rGO 201
8.1.3 Preparación de los portaobjetos 201
8.1.4 Homogeneización 202
8.1.5 Aplicación de las pinturas sobre los portaobjetos 203
8.1.6 Curado de las muestras 203
8.2 ENSAYO DE ENVEJECIMIENTO 204
8.2.1 Ensayo de comportamiento ante la luz UV 205
8.2.2 Ensayo de comportamiento en cámara de ciclos frío-calor/humedad 206

8.2.3 Ensayo de exposición ante los agentes atmosféricos 206
8.2.4 Objetivos del ensayo de envejecimiento 207
8.2.5 Procedimientos seguidos en el ensayo de envejecimiento..... 208
8.2.5.1 Proc. seguidos para el ensayo de comportamiento ante la luz UV..... 208
8.2.5.2 Proc. seguidos para el ensayo de comportamiento HT 209
8.2.5.3 Proc. seg. para el ens. de comportamiento ante los agentes atmosféricos . 211
8.3 ENSAYO COLORIMÉTRICO 212
8.3.1 CIELab 212
8.3.2 Reflectancia 214
8.3.3 Objetivos buscados con el ensayo de colorimetría 215
8.3.4 Procedimiento seguido en el ensayo de colorimetría 216
8.4 ENSAYO DE BRILLO 217
8.4.1 Objetivo del ensayo de brillo 219
8.4.2 Procedimiento del ensayo de brillo 219
8.5 ENSAYO DE CONDUCTIVIDAD ELÉCTRICA 220
8.5.1 Objetivo del ensayo de conductividad eléctrica 221
8.5.2 Procedimiento del ensayo de conductividad eléctrica..... 221
8.6 ENSAYO DE TINCIÓN FOTOCATALÍTICA 222
8.6.1 Objetivo del ensayo de tinción fotocatalítica..... 223
8.6.2 Procedimiento seguido en el ensayo de tinción fotocatalítica 223
8.7 ENSAYO DE ÁNGULO DE CONTACTO 224
8.7.1 Objetivo del ensayo de ángulo de contacto 225
8.7.2 Procedimiento del ensayo de ángulo de contacto 226
8.8 ENSAYO DE CORTE POR ENREJADO 227
8.8.1 Objetivo del ensayo de corte por enrejado..... 228
8.8.2 Procedimiento seguido en el ensayo de corte por enrejado 228
8.9 ENSAYO DE DUREZA MEDIANTE EL ENSAYO DEL LÁPIZ 229
8.9.1 Objetivo del ensayo de dureza de películas por lápiz 229
8.9.2 Procedimiento seguido en el ensayo de dureza de películas por lápiz 230
8.10 CONCLUSIONES DE LOS ENSAYOS REALIZADOS..... 231
8.10.1 Ensayos 231

8.10.2 Homogeneización 232

8.10.3 Resultados 232

8.11 REFERENCIAS 233

CAPÍTULO 9 – ANÁLISIS E INTERPRETACIÓN DE LOS RESULTADOS 237

9.1 ENSAYOS DE ENVEJECIMIENTO 238

9.1.1 Efecto de la luz UV 238

9.1.1.1 Pinturas al agua dopadas con un 0,5% de GO en peso. Exp. luz UV..... 266

9.1.1.2 Pinturas al agua dopadas con un 1% de GO en peso. Exp. luz UV..... 269

9.1.1.3 Pinturas con disolv. dopadas con un 0,5% de rGO en peso. Exp. luz UV..... 271

9.1.1.4 Pinturas con disolv. dopadas con un 1% de rGO en peso. Exp. luz UV..... 273

9.1.2 Análisis e interpretación de los resultados de la exposición a la luz UV..... 275

9.1.3 Efecto de los ciclos frío-calor/humedad 278

9.1.3.1 Pinturas al agua dopadas con un 0,5% de GO en peso. Exp. ciclos HT..... 306

9.1.3.2 Pinturas al agua dopadas con un 1% de GO en peso. Exp. ciclos HT..... 308

9.1.3.3 Pinturas con disolv. dopadas con un 0,5% de rGO en peso. Exp. ciclos HT.. 310

9.1.3.4 Pinturas con disolv. dopadas con un 1% de rGO en peso. Exp. ciclos HT..... 312

9.1.4 Análisis e interpretación de los resultados de la exposición a los cambios H/T 314

9.1.5 Efecto de los agentes atmosféricos 316

9.1.5.1 Pinturas al agua dopadas con un 0,5% de GO en peso. Exp. amb. ext..... 344

9.1.5.2 Pinturas al agua dopadas con un 1% de GO en peso. Exp. amb. ext 346

9.1.5.3 Pinturas con disolv. dopadas con un 0,5% de rGO en peso. Exp. amb. ext . 348

9.1.5.4 Pinturas con disolv. dopadas con un 1% de rGO en peso. Exp. amb. ext 350

9.1.6 Análisis e interpretación de los resultados de la exp. a los agentes atmosféricos 352

9.2 COLORIMETRÍA DE LAS MUESTRAS 354

9.2.1 Análisis e interpretación de los resultados de la reflectancia espectral – agt.atmf 365

9.2.1.1 Pintura acrílica al agua. 365

9.2.1.2 Pintura alquídica con disolvente. 366

9.2.1.3 Pintura a la cal al agua. 366

9.2.1.4 Pintura de poliuretano al agua y con disolvente. 366

9.2.1.5 Pintura de silicato al agua y con disolvente. 367

9.2.1.6 Resina epoxi al agua y con disolvente. 367

9.3 BRILLO 368

9.3.1 Análisis e interpretación de los resultados del brillo – agentes atmosféricos 373

9.4 CONDUCTIVIDAD ELÉCTRICA DE LAS MUESTRAS 375

9.4.1 Análisis e interpretación de los resultados de la conductividad eléctrica 378

9.5 TINCIÓN FOTOCATALÍTICA 379

9.5.1 Resultados de la tinción fotocatalítica en las muestras 380

9.5.2 Resina epoxi al agua sin dopado 381

9.5.3 Análisis e interpretación de los resultados de la tinción fotocatalítica 381

9.6 ÁNGULO DE CONTACTO 382

9.6.1 Análisis e interpretación de los resultados del ángulo de contacto de las muestras 383

9.7 ADHERENCIA 385

9.7.1 Adherencia ante el envejecimiento acelerado y natural 385

9.7.2 Adherencia de corte por enrejado 386

9.7.3 Adherencia y dureza mediante el ensayo del lápiz 388

9.8 CONCLUSIONES DEL ANÁLISIS E INTERPRETACIÓN DE LOS RESULTADOS 389

9.8.1 Ensayo de envejecimiento 389

9.8.2 Ensayo de colorimetría 391

9.8.3 Ensayo de brillo 392

9.8.4 Ensayo de conductividad eléctrica 393

9.8.5 Ensayo de tinción fotocatalítica 393

9.8.6 Ensayo de ángulo de contacto 394

9.8.7 Ensayo de adherencia sobre el portaobjetos entre los agentes atmosféricos 394

9.8.8 Ensayo de adherencia por enrejado 394

9.8.9 Ensayo de adherencia y dureza por el método del lápiz 395

9.9 REFERENCIAS 397

CAPÍTULO 10 – CONCLUSIONES 399

CAPÍTULO 11 – APORTACIONES 403

11.1 ASPECTOS TERMINOLÓGICOS 404

11.1.1 Grafeno 404

11.1.2 Pintura 405

11.1.2.1 Carga/extendedor 406

11.1.2.2 Secado/curado 407
11.1.2.3 Resina 408
11.2 ASPECTOS EXPERIMENTALES 408
11.2.1 Procesabilidad de las pinturas 408
11.2.2 Futuras investigaciones 409
11.3 ASPECTOS PRÁCTICOS 409
11.3.1 Fácil aplicabilidad 409
11.3.2 Abaratamiento costes de mantenimiento 409
11.3.3 Proyección de la experimentación 410
11.4 REFERENCIAS 411
CAPÍTULO 12 – FUTURAS LÍNEAS DE INVESTIGACIÓN 413
12.1 F.L.I. APLICADAS A LAS PINTURAS 414
12.2 F.L.I. APLICADA A LA ENVOLVENTE ARQUITECTÓNICA 415
12.3 CONCLUSIONES FUTURAS LÍNEAS DE INVESTIGACIÓN 415
12.4 REFERENCIAS 416
CAPÍTULO 13 – BIBLIOGRAFÍA 421
CAPÍTULO 14 – ANEXOS 447
14.1 DIFRACTOGRAMAS REALIZADOS EN EL IETcc 449
14.2 DATOS DEL ESPECTROFOTÓMETRO EN LAS MUESTRAS DE PINTURA 451
14.2.1 Pintura acrílica al agua 452
14.2.2 Pintura Alquídica con disolvente 462
14.2.3 Pintura a la Cal al agua 471
14.2.4 Pintura de Poliuretano al agua 478
14.2.5 Pintura de Poliuretano con disolvente 486
14.2.6 Pintura de Silicato al agua 496
14.2.7 Pintura de Silicato con disolvente 506
14.2.8 Resina Epoxi al agua 516
14.2.9 Resina Epoxi con disolvente 524
14.3 DATOS DEL ENSAYO DE REFLECTANCIA ESPECTRAL 533
14.4 DATOS DEL ENSAYO DE BRILLO 552
14.4.1 Resultados de brillo en la cámara de luz UV 552

14.4.2 Resultados de brillo en la cámara higrotérmica 557

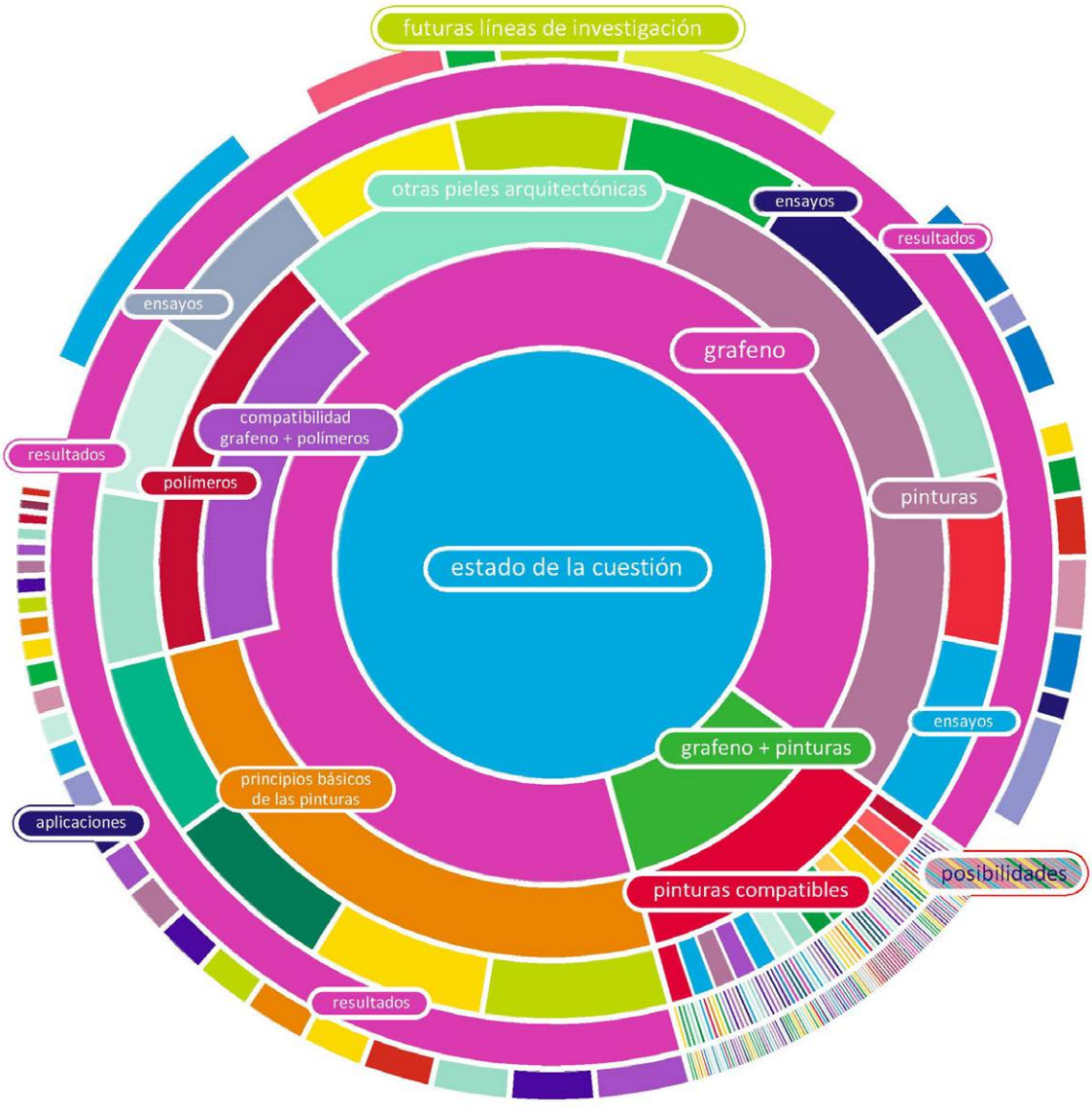
14.5 DATOS DEL ENSAYO DE TINCIÓN FOTOCATALÍTICA 561

14.5.1 Resina epoxi al agua sin dopar 561

14.6 DATOS DEL ENSAYO DEL ÁNGULO DE CONTACTO 568

14.7 DATOS ESTADÍSTICOS DE LAS MUESTRAS 569

CAPÍTULO 15 – ARTÍCULOS 587


futuras líneas de investigación
otras pieles arquitectónicas
ensayos
resultados
ensayos
grafeno
compatibilidad
grafeno + polímeros
resultados
polímeros
pinturas
estado de la cuestión
ensayos
grafeno + pinturas
principios básicos
de las pinturas
aplicaciones
posibilidades
pinturas compatibles
resultados

NOMENCLATURA

AFM	Microscopio de fuerza atómica	*Atomic force microscopy*
AGNR	Nanocinta de grafeno tipo sillón	*Armchair graphene nanoribbons*
CIE	Comisión internacional de iluminación	*Commission Internatinale de l´Eclairage*
CMG	Grafeno químicamente modificado	*Chemically modified graphene*
CNT	Nanotubos de carbono	*Carbon nanotubes*
CVD	Deposición química de vapor	*Chemical vapor deposition*
FGS	Láminas de grafeno funcionalizadas	*Functionalized graphene sheets*
FGO	Óxido de grafeno funcionalizado	*Functionalized graphene oxide*
GIC	Compuestos de intercalación de grafito	*Graphite intercalation compounds*
GNR	Nanocinta de grafeno	*Graphene nanoribbons*
GO	Óxido de grafeno	*Graphene oxide*
GQD	Puntos cuánticos de grafeno	*Graphene quantum dots*
HDPE	Polietileno de alta densidad	*High density polyethylene*
IETcc	Instituto Eduardo Torroja de ciencias de la construcción de Madrid	
LED	Diodo emisor de luz	*Light emitting diode*
MBE	Crecimiento epitaxial por haces moleculares	*Molecular beam epitaxy*
MGN	Nanoláminas de grafeno multicapa	*Multilayer graphene nanosheets*
MWCNT	Nanotubos de carbono de pared múltiple	*Multi walled carbon nanotubes*
OLC	Nanoesferas de carbono	*Onion like carbon*
OPC	Cemento Portland común	*Ordinary Portland cement*
PCL	Policaprolactona	*Polycaprolactone*
PET	Tereftalato de polietileno	*Polyethylene terephtalate*
PI	Poliimida	*Polyimide*
PLLA	Ácido poliláctico	*Acid polylactic*
PMMA	Polimetacrilato de metilo	*Poly (methyl methacrylate)*

PS	Poliestireno	*Polystyrene*
PUA	Acrilato de poliuretano	*Polyurethane acrylate*
PVA	Alcohol de polivinilo	*Polyvinyl alcohol*
PVB	Butiral de polivinilo	*Polyvinyl butyral*
PVDF	Fluoruro de polivinilideno	*Polyvinylidene fluoride*
rGO	Óxido de grafeno reducido	*Graphene oxide reduced*
SEM	Microscopio electrónico de barrido	*Scanning electron microscope*
SPC	Semiconductor fotocatalítico	*Semiconductor photocatalyst*
STM	Microscopio de efecto túnel	*Scanning tunneling microscope*
SWCNT	Nanotubos de carbono de pared sencilla	*Single wall carbon nanotubes*
SWNH	Nanocuernos de carbono de pared sencilla	*Single wall carbon nanohorns*
TCF	Películas conductoras transparentes	*Transparent conductive films*
TEM	Microscopio electrónico de transmisión	*Transmission electron microscope*
TPU	Poliuretano termoplástico	*Thermoplastic polyurethane*
UDD	Diamantes ultra dispersos	*Ultra disperse diamond*
VGCF	Crecimiento de fibras-carbono en fase de vapor	*Vapor grown carbon fiber*
VOC	Compuestos orgánicos volátiles	*Volatile organic compounds*
XRD	Difracción de rayos X	*X-Ray diffraction*
XRF	Fluorescencia de rayos X	*X-Ray fluorescence*
ZGNR	Nanocinta de grafeno tipo zig-zag	*Zigzag graphene nanoribbons*

LISTADO DE IMÁGENES

Capítulo 2 ___ Formato_____ Fuente _____ Página

Imagen 2.1 adaptado por el autor Prochimial Surfaces, 2015..... 11

Representación de la estructura química del óxido de grafeno, según el modelo Lerf-Klinowski.

Capítulo 4 ___ Formato_____ Fuente _____ Página

Imagen 4.1 adaptado por el autor Ströck, 2006 66

Imagen de distintas estructuras alotrópicas del carbono: A-diamante; B-grafito; C-carbono amorfo; D-lonsdaleíta.

Imagen 4.2 según fuente Stribling, 2013 66

Imagen de la cúpula geodésica del Pabellón de la Biosfera (Expo 67, Montreal), Buckminster Fuller.

Imagen 4.3 adaptado por el autor Goldt, 2011 67

Imagen de distintos tipos de fullerenos en función del número de átomos de carbono.

Imagen 4.4 adaptado por el autor Choudhary y Gupta, 2011 68

Imagen esquemática de nanotubos de pared simple y múltiple, presentando varios cilindros coaxiales.

Imagen 4.5 según fuente Raki et ál., 2010..... 69

Imagen SEM de la rotura de una muestra de cemento en cuya composición existen nanotubos de carbono.

Imagen 4.6 esquema del autor 69

Tipología de SWCNTs en función de su quiralidad.

Imagen 4.7 esquema del autor 71

Dibujos esquemáticos de la tipología estructural de algunas nanofibras de carbono.

Imagen 4.8 adaptado por el autor Iijima et ál., 1999 72

Detalle del extremo de una de las nanoláminas que conforman el nanocuerno.

Imagen 4.9 adaptado por el autor University of Texas at Austin, 2010 73

Imagen de las corrugaciones de una lámina de grafeno.

Imagen 4.10 adaptado por el autor Santos, 2012 75

Estructura geométrica de dos GNR: nanocinta en zig-zag (izquierda) y nanocinta tipo sillón (derecha). Indicándose los dos tipos de celda unidad y la anchura W de cada una de ellas.

Imagen 4.11 adaptado por el autor Dreyer et ál., 2014.....76

Esquema resumen de los modelos estructurales propuestos del GO. Hofmann y Holst (1939), Ruess (1946), Scholz y Boehm (1969), Nakajima y Matsuo (1994), Lerf y Klinowski (1998) y Dékány (2006).

Imagen 4.12 adaptado por el autor Kochmann, 2014 78

Esquema de los procesos de obtención de grafeno, GO y rGO; (1) oxidación del grafito a óxido de grafito mediante el método Hummers, Staudenmeier o Brodie; (2) proceso de exfoliación del óxido de grafito a GO, en una suspensión coloidal de agua por sonicado y agitación; (3) reducción del GO por reacción química, recocido térmico, reducción enzimática o electrodeposición; (4) mecanismo de exfoliación del grafito para dar grafeno; (5) oxidación de láminas de grafeno para obtener GO; (6) descomposición térmica del SiC; (7) crecimiento de láminas de grafeno por CVD; (8) síntesis mediante precursores moleculares. El grupo A tiene un mayor rango de utilidad por sus propiedades ópticas, mientras que el grupo B presenta mejores propiedades eléctricas.

Imagen 4.13 adaptado por el autor varios.....79

Micrografías SEM; A – láminas de grafito (Elte, 2013); B – grafeno (Sinc, 2013); C.- nanoláminas de grafeno (US-Nano, 2015); D – GO (Rutgers, 2014); E – GO (Royal Elite, 2015); F, G – rGO (Graphene Supermarket, 2015); H – Nanodiamantes (Mochalin et ál., 2012); I,J – Nanotubos de carbono (Delong America, 2012); K – Nanotubos de carbono (Ligett, 2011); L – Nanotubos de carbono helicoidales (Cheap Tubes, 2015); M – OLC (Nanoscale Science & Nanotechnology Group, 2015); N – Nanoconos (Elte, 2015); O – Nanocuernos (Graphene Supermarket, 2015); P - Nanofibras (Puiu, 2015); Q – Nanofibras (Lee e IM, 2010); R – Puntos cuánticos de carbono (Photonics, 2012); S – Nanocintas (Boyd, 2014); T – Nanocintas (Nanotechweb, 2011).

Capítulo 5 ___ Formato _____ Fuente _____ Página

Imagen 5.1 esquema del autor 103

*Proceso de emulsionado de dos líquidos inmiscibles, donde se denomina fase dispersa (fd) al líquido en menor proporción y fase dispersante (fD) al de mayor proporción. **A**- Rotura de fases. El líquido de menor densidad flota sobre el otro. **B**- Proceso de coalescencia. Es una macroemulsión donde la fd se agrupa en torno a grandes esferas dentro de la fD. **C**-. Proceso de floculación o microemulsión. La emulsión aún no se ha producido, quedando la fd agrupadas en pequeñas concentraciones. **D**- Proceso de emulsionado. Es el punto donde la fd se encuentra más homogénea dentro de la fD. **E**- La emulsión es inestable y comienza el proceso de cremado, mediante una floculación inestable. **F**- Proceso de cremado. La fd se agrupa en la superficie (superior si la densidad es fd<fD y en la inferior si es fd>fD) con una notable intercalación de la fD.*

Imagen 5.2 esquema del autor 104

Representación esquemática de la estructura de los tres tipos de xileno.

Imagen 5.3 esquema del autor 116

Proceso de formación de la película de pintura sobre el sustrato, mediante la evaporación del disolvente y la progresiva fusión de los polímeros (polimerización).

Imagen 5.4 adaptado por el autor Kissa, 1999 117

Representación de los tipos de estabilización de suspensiones.

Imagen 5.5 esquema del autor 138

Las características expuestas en este cuadro son orientativas, ya que según las propiedades que quiera mejorar el fabricante, estas pueden variar. 1-Pintura al temple; 2-Pintura a la cal; 3-Pintura al cemento; 4-Pintura al silicato; 5-Pintura al esmalte graso; 6-Pintura plástica; 7-Esmalte sintético; 8-Pintura bituminosa; 9-Pintura al clorocaucho; 10-Pintura de poliuretano; 11-Pintura epoxi; 12-Pintura vinílica; 13-Pintura acrílica; 14-Pintura de cinc silicato; 15-Pintura nitrocelulósica; 16-Martelé; 17-Pintura de aluminio; 18-Silicona; 19-Pintura alquídica; 20-Pintura ignífuga.

Capítulo 6 ___ Formato_____ Fuente _____ Página

Imagen 6.1 adaptado por el autor Prochimial Surfaces, 2015..... 148

Representación de la estructura química del óxido de grafeno.

Imagen 6.2 adaptado por el autor Erickson et ál., 2010..... 149

Proceso de obtención del rGO a partir del grafito.Imágenes SEM del GO y del rGO, dondes se aprecian las distintas zonas: defectos-huecos (azul), grupos funcionales (rojo) y zonas sin defectos (verde).

Imagen 6.3 foto del autor 150

Muestras de GO y rGO empleadas en la experimentación, dentro de la vitrina extractora de gases del IETcc.

Imagen 6.4 foto del autor 152

Envases de las pinturas empleadas en la experimentación, dentro de la vitrina extractora de gases del IETcc.

Capítulo 7 ___ Formato_____ Fuente _____ Página

Imagen 7.1 esquema del autor 161

Esquema del principio de fluorescencia de rayos X.

Imagen 7.2 adaptado por el autor Zeta-Meter, 2016..... 162

Nube de iones distribuidos por carga, alrededor del colide, formando la doble capa.

Imagen 7.3 adaptado por el autor Konkena y Vasudevan, 2012..... 163

Potencial zeta del GO y del rGO en una dispersión acuosa en función del pH.

Imagen 7.4 foto del autor 164

Monitor del zetámetro, ubicado en el IETcc, donde se aprecian el paso de las partículas de rGO, al someter la disolución a una tensión externa. Un diodo ilumina la muestra, para permitir la medición de partículas coloidales, de hasta 10 nm de diámetro.

Imagen 7.5 esquema del autor 165

Esquema del principio de la difracción de rayos X.

Imagen 7.6 foto del autor 179

Microscopía SEM de la muestra PaaO y PaaB a 850 aumentos.

Imagen 7.7 foto del autor 179

Microscopía SEM de la muestra PaaO y PaaB a 1.200 aumentos.

Imagen 7.8 foto del autor 184

Equipo de microscopía usado en el IETcc. Micrografías de borde tomadas a diez aumentos: a)PaaO; b) PAdA; c) PCaB; d) PPaO; e) PPdA; f) PSaB; g) PSdO; h) REaA; i) REdB.

Imagen 7.9 foto del autor 185

Microscopías de las distintas muestras de pintura sin reforzar (0), reforzadas con un 0,5% en peso (A) y reforzadas con un 1% (B).

Imagen 7.10 foto del autor 186

Microscopías de las distintas muestras de pintura sin reforzar (0), reforzadas con un 0,5% en peso (A) y reforzadas con un 1% (B).

Capítulo 8 ___ Formato _____ Fuente _____ Página

Imagen 8.1 foto y esquema del autor 203

Muestras de pinturas reforzadas y sin reforzar. Las de la imagen de la izda. pertenecientes a las muestras de la tanda 000 de referencia.

Imagen 8.2 adaptado por el autor 204

Degradación de una pintura por luz UV, con emisión de gases y sólidos en forma de polvo.

Imagen 8.3 foto y esquema del autor 208

Fotorradiómetro empleado en la experimentación.

Imagen 8.4 adaptado por el autor CoatsIndustrial, 2016 213

Espacio tridimensional de color CIELab, con sus gradaciones.

Imagen 8.5 foto y esquema del autor 216

Foto izda., muestras de pintura de poliuretano con disolvente sin reforzar con rGO, tanda 0-1 y 2. Imagen dcha., áreas donde se realizan las mediciones colorimétricas en las muestras.

Imagen 8.6 adaptado por el autor UNE-EN ISO 2813:2015 218

Medición del brillo sobre una muestra de vidrio pintada, donde: 1-placa de vidrio pintada, 2-revestimiento, 3-reflexión sobre el anverso del vidrio, 4-reflexión en el revreso del vidrio pintado, 5-reflexión múltiple en el vidrio, 6-luz de interferencia.

Imagen 8.7 esquema del autor 218

Reflexión de la luz sobre las distintas superficies.

Imagen 8.8 esquema del autor 221

Esquema del proceso de medición de las muestras.

Imagen 8.9 esquema del autor 222

Representación esquemática de la resazurina y de la resorufina.

Imagen 8.10 foto del autor 223

Rotuladores fotocatalíticos de la marca inkintelligent, empleados en la experimentación.

Imagen 8.11 foto del autor y esquema adapt. Philips, 2016..... 223

Cámara de luz UV del IETcc y espectro de emisión de la lámpara Actinic BL.

Imagen 8.12 esquema del autor 224

Representación esquemática de una gota líquida reposando en equilibrio sobre una superficie sólida en una atmósfera de vapor. Ángulo de contacto y tensiones en el punto triple.

Imagen 8.13 foto y esquema del autor 226

Imagen izda. equipo de medición del ángulo de contacto. Imagen dcha. de la gota sésil de la muestra PaaA (pintura acrílica al agua con 0,5% en peso de GO) y los datos obtenidos.

Imagen 8.14 adaptado por el autor ISO 15184:2012..... 227

Representación de los distintos grados de desprendimiento para la norma ISO y para la ASTM.

Imagen 8.15 esquema del autor 229

Fotografía de las muestras a ensayar y de los lápices empleados.

Imagen 8.16 esquema del autor ISO 15184:2012 y Neurtek, 2016 230

Fotografía del durómetro de lápices y el esquema de la norma con sus partes. 1.- bloque del durómetro; 2.- rueda de goma; 3.- lápiz; 4.- sustrato; 5.- nivel; 6.- peso móvil; 7.- pinza; 8.- dirección de deslizamiento; 9.- mina de lápiz; 10.- película de pintura. Fuente: UNE-EN ISO 15184:2012 y Neurtek, 2016 .

Imagen 8.17 esquema del autor 230

Representación esquemática de la acción de la punta de lápiz en la superficie de las pinturas, sin verse alteradas (izda.) o rompiéndose (dcha.). Se provoca una presión y un estirado de la superficie simultáneo, llegando a un punto crítico donde se produce el arrastre de la capa de pintura.

Capítulo 9 ___ Formato_____ Fuente _____ Página

Imagen 9.1 foto del autor 276

Micrografías tomadas de la muestra de pintura PSa0% (izda.) y PSa0,5% (dcha.).

Imagen 9.2 foto del autor 379

Fotografías de las muestras Paa (izda.) y PAd (dcha.) una vez aplicada la tinción sobre su superficie (instante 0´), apreciándose que la pintura PAd reacciona con el tinte de resazurina.

Imagen 9.3 adaptado por el autor Barthlott y Neinhuis, 1997 384

Esquema de la relación entre la rugosidad superficial y la auto-limpieza. Mientras en las superficies lisas las partículas existentes se redistribuyen, en las superficies rugosas las gotas de lluvia las arrastran.

Imagen 9.4 foto del autor 385

Muestras de pinturas al agua tras ser sometidas a la exposición de agentes atmosféricos. La terna PCa tras superar los 111 días, la terna PPa tras los 66 días y la terna REa tras los 81 días de exposición.

Imagen 9.5 foto del autor 387

Muestras de pinturas sometidas al ensayo de corte por enrejado.

Capítulo 14 __ Formato _____ Fuente _____ Página

Imagen 14.1 esquema del autor 568

Datos del ensayo del ángulo de contacto de las muestras (de izda. dcha. Y hacia abajo): Paa0; PaaA; PaaB; PAd0; PAdA; PAdB; PCa0; PCaA; PCaB; PPa0; PPaA; PPaB; PPd0; PPdA; y PPdB.

Imagen 14.2 esquema del autor 569

Datos del ensayo del ángulo de contacto de las muestras (de izda. dcha. Y hacia abajo): PSa0; PSaA; PSaB; PSd0; PSdA; PSdB; REa0; REaA; REaB; REd0; REdA; y REdB.

LISTADO DE TABLAS

Capítulo 2 ___ Formato_____ Fuente _____ Página

Tabla. 2.1 adaptado por el autor Soto, 2003 10

Representación de la estructura química de los grupos funcionales presentes an el óxido de grafeno y el óxido de grafeno reducido.

Tabla. 2.2 adaptado por el autor WPCIA, 2014 12

Volumen de producción de pinturas en 2013.

Capítulo 4 ___ Formato_____ Fuente _____ Página

Tabla. 4.1 adaptado por el autor Rose, 1966 84

Tabla comparativa de conductividades térmicas, a temperatura ambiente, de algunos metales empleados en construcción.

Capítulo 5 ___ Formato_____ Fuente _____ Página

Tabla. 5.1 adaptado por el autor Bentley y Turner, 1999..... 109

Propiedades de los pigmentos.

Tabla. 5.2 adaptado por el autor Schweigger, 1997..... 110

Cargas más utilizadas en pinturas.

Tabla. 5.3 adaptado por el autor González Martín, 1997..... 116

Procesos de secado en función de los aglutinantes.

Capítulo 6 ___ Formato_____ Fuente _____ Página

Tabla. 6.1 adaptado por el autor Labbox, 2015..... 150

Composición del vidrio de los portaobjetos.

Capítulo 7 ___ Formato_____ Fuente _____ Página

Tabla. 7.1 esquema del autor 161

Datos de GO y rGO, obtenidos de la flurescencia de rayos X.

Tabla. 7.2 esquema del autor 164

Datos de GO y rGO, obtenidos del ensayo de caracterización del zetámetro.

Tabla. 7.3 esquema del autor 181

Datos obtenidos de la densidad de las pinturas.

Tabla. 7.4 esquema del autor 182

Datos obtenidos de la viscosidad de las pinturas en unidades Krebs.

Tabla. 7.5 esquema del autor 182

Datos obtenidos del pH de las pinturas, mediante papel reactivo.

Capítulo 8 ___ Formato _____ Fuente _____ Página

Tabla. 8.1 esquema del autor 200

Datos obtenidos de la observación de las muestras de pintura

Capítulo 9 ___ Formato _____ Fuente _____ Página

Tabla. 9.1 esquema del autor 267

Comparativa de los valores ΔE, expuestos a la luz UV, de las muestras sin reforzar y las reforzadas con un 0,5% de GO en peso.*

Tabla. 9.2 esquema del autor 267

Comparativa de la diferencia de 0 a 50 días de los valores C, expuestos a la luz UV, de las muestras sin reforzar y las reforzadas con un 0,5% de GO en peso.*

Tabla. 9.3 esquema del autor 268

Comparativa de la diferencia de 0 a 50 días de los valores h°, expuestos a la luz UV, de las muestras sin reforzar y las reforzadas con un 0,5% de GO en peso.

Tabla. 9.4 esquema del autor 270

Comparativa de los valores ΔE, expuestos a la luz UV, de las muestras sin reforzar y las reforzadas con un 1% de GO en peso.*

Tabla. 9.5 esquema del autor 270

Comparativa de la diferencia de 0 a 50 días de los valores C, expuestos a la luz UV, de las muestras sin reforzar y las reforzadas con un 1% de GO en peso.*

Tabla. 9.6 esquema del autor 270

Comparativa de la diferencia de 0 a 50 días de los valores h°, expuestos a la luz UV, de las muestras sin reforzar y las reforzadas con un 1% de GO en peso.

Tabla. 9.7 esquema del autor 272

Comparativa de los valores ΔE, expuestos a la luz UV, de las muestras sin reforzar y las reforzadas con un 0,5% de rGO en peso.*

Tabla. 9.8 esquema del autor 272

Comparativa de la diferencia de 0 a 50 días de los valores C, expuestos a la luz UV, de las muestras sin reforzar y las reforzadas con un 0,5% de rGO en peso.*

Tabla. 9.9 esquema del autor 272

Comparativa la diferencia de 0 a 50 días de los valores h°, expuestos a la luz UV, de las muestras sin reforzar y las reforzadas con un 0,5% de rGO en peso.

Tabla. 9.10 esquema del autor 274

Comparativa de los valores ΔE, expuestos a la luz UV, de las muestras sin reforzar y las reforzadas con un 1% de rGO en peso.*

Tabla. 9.11 esquema del autor 274

Comparativa de la diferencia de 0 a 50 días de los valores C, expuestos a la luz UV, de las muestras sin reforzar y las reforzadas con un 1% de rGO en peso.*

Tabla. 9.12 esquema del autor 274

Comparativa de la diferencia de 0 a 50 días de los valores h°, expuestos a la luz UV, de las muestras sin reforzar y las reforzadas con un 1% de rGO en peso.

Tabla. 9.13 esquema del autor 277

Valores máximos presentes en los tres parámetros ΔE, C* y h°, de las pinturas al agua dopadas con GO y expuestas a la luz UV.*

Tabla. 9.14 esquema del autor 278

Valores máximos presentes en los tres parámetros ΔE, C* y h°, de las pinturas con disolvente orgánico dopadas con rGO y expuestas a la luz UV.*

Tabla. 9.15 esquema del autor 307

Comparativa de los valores ΔE, expuestos a los ciclos higrotérmicos, de las muestras sin reforzar y las reforzadas con un 0,5% de GO en peso.*

Tabla. 9.16 esquema del autor 307

Comparativa de la diferencia de 0 a 50 días de los valores C, expuestos a los ciclos higrotérmicos, de las muestras sin reforzar y las reforzadas con un 0,5% de GO en peso.*

Tabla. 9.17 esquema del autor 308

Comparativa de la diferencia de 0 a 50 días de los valores h°, expuestos a los ciclos higrotérmicos, de las muestras sin reforzar y las reforzadas con un 0,5% de GO en peso.

Tabla. 9.18 esquema del autor 309

Comparativa de los valores ΔE, expuestos a los ciclos higrotérmicos, de las muestras sin reforzar y las reforzadas con un 1% de GO en peso.*

Tabla. 9.19 esquema del autor 309

Comparativa de la diferencia de 0 a 50 días de los valores C, expuestos a los ciclos higrotérmicos, de las muestras sin reforzar y las reforzadas con un 1% de GO en peso.*

Tabla. 9.20 esquema del autor 310

Comparativa de la diferencia de 0 a 50 días de los valores h°, expuestos a los ciclos higrotérmicos, de las muestras sin reforzar y las reforzadas con un 1% de GO en peso.

Tabla. 9.21 esquema del autor 311

Comparativa de los valores ΔE, expuestos a los ciclos higrotérmicos, de las muestras sin reforzar y las reforzadas con un 0,5% de rGO en peso.*

Tabla. 9.22 esquema del autor 311

Comparativa de la diferencia de 0 a 50 días de los valores C, expuestos a los ciclos higrotérmicos, de las muestras sin reforzar y las reforzadas con un 0,5% de rGO en peso.*

Tabla. 9.23 esquema del autor 312

Comparativa de la diferencia de 0 a 50 días de los valores h°, expuestos a los ciclos higrotérmicos, de las muestras sin reforzar y las reforzadas con un 0,5% de rGO en peso.

Tabla. 9.24 esquema del autor 313

Comparativa de los valores ΔE, expuestos a los ciclos higrotérmicos, de las muestras sin reforzar y las reforzadas con un 1% de rGO en peso.*

Tabla. 9.25 esquema del autor 313

Comparativa de la diferencia de 0 a 50 días de los valores C, expuestos a los ciclos higrotérmicos, de las muestras sin reforzar y las reforzadas con un 1% de rGO en peso.*

Tabla. 9.26 esquema del autor 314

Comparativa de la diferencia de 0 a 50 días de los valores h°, expuestos a los ciclos higrotérmicos, de las muestras sin reforzar y las reforzadas con un 1% de rGO en peso.

Tabla. 9.27 esquema del autor 314

Comparativa de la diferencia de luminosidad entre las muestras dopadas con respecto a las que están sin dopar, para ciclos higrotérmicos.

Tabla. 9.28 esquema del autor 315

Valores máximos presentes en los tres parámetros ΔE, C* y h°, de las pinturas al agua dopadas con GO y expuestas a los ciclos HT.*

Tabla. 9.29 esquema del autor 315

Valores máximos presentes en los tres parámetros ΔE, C* y h°, de las pinturas con disolvente orgánico dopadas con rGO y expuestas a los ciclos HT.*

Tabla. 9.30 esquema del autor 345

Comparativa de los valores ΔE, expuestos al ambiente exterior, de las muestras sin reforzar y las reforzadas con un 0,5% de GO en peso.*

Tabla. 9.31 esquema del autor 345

Comparativa de los valores C, expuestos al ambiente exterior, de las muestras sin reforzar y las reforzadas con un 0,5% de GO en peso.*

Tabla. 9.32 esquema del autor 346

Comparativa de los valores h°, expuestos al ambiente exterior, de las muestras sin reforzar y las reforzadas con un 0,5% de GO en peso.

Tabla. 9.33 esquema del autor 347

Comparativa de los valores ΔE, expuestos al ambiente exterior, de las muestras sin reforzar y las reforzadas con un 1% de GO en peso.*

Tabla. 9.34 esquema del autor 347

Comparativa de los valores C, expuestos al ambiente exterior, de las muestras sin reforzar y las reforzadas con un 1% de GO en peso.*

Tabla. 9.35 esquema del autor 348

Comparativa de los valores h°, expuestos al ambiente exterior, de las muestras sin reforzar y las reforzadas con un 1% de GO en peso.

Tabla. 9.36 esquema del autor 349

Comparativa de los valores ΔE, expuestos al ambiente exterior, de las muestras sin reforzar y las reforzadas con un 0,5% de rGO en peso.*

Tabla. 9.37 esquema del autor 349

Comparativa de los valores C, expuestos al ambiente exterior, de las muestras sin reforzar y las reforzadas con un 0,5% de rGO en peso.*

Tabla. 9.38 esquema del autor 350

Comparativa de los valores h°, expuestos al ambiente exterior, de las muestras sin reforzar y las reforzadas con un 0,5% de rGO en peso.

Tabla. 9.39 esquema del autor 351

Comparativa de los valores ΔE, expuestos al ambiente exterior, de las muestras sin reforzar y las reforzadas con un 1% de rGO en peso.*

Tabla. 9.40 esquema del autor 351

Comparativa de los valores C, expuestos al ambiente exterior, de las muestras sin reforzar y las reforzadas con un 1% de rGO en peso.*

Tabla. 9.41 esquema del autor 352

Comparativa de los valores h°, expuestos al ambiente exterior, de las muestras sin reforzar y las reforzadas con un 1% de rGO en peso.

Tabla. 9.42 esquema del autor 353

Valores máximos presentes en los tres parámetros ΔE, C* y h°, de las pinturas al agua dopadas con GO y expuestas a los agentes atmosféricos.*

Tabla. 9.43 esquema del autor 353

Valores máximos presentes en los tres parámetros ΔE, C* y h°, de las pinturas con disolvente orgánico dopadas con rGO y expuestas a los agentes atmosféricos.*

Tabla. 9.44 esquema del autor 374

Evolución del porcentaje de reducción de velocidad en la pérdida de brillo para muestras expuestas a los agentes atmosféricos, con respecto a las muestras sin reforzar.

Tabla. 9.45 adaptado por el autor UNE-EN-ISO 4628-5:2003.....386

Evaluación de la descamación de pinturas s/ UNE-EN-ISO 4628-5:2003.

Tabla. 9.46 esquema del autor 386

Evaluación del grado de descamación de las muestras de pintura sometidas al ensayo de envejecimiento natural.

Tabla. 9.47 esquema del autor 390

Porcentajes de mejora ante al amarilleamiento de las pinturas frente a las muestras de pintura al agua sin reforzar.

Tabla. 9.48 esquema del autor 391

Porcentajes de mejora ante al amarilleamiento de las pinturas frente a las muestras de pintura con disolvente orgánico sin reforzar.

Tabla. 9.49 esquema del autor 392

Diferencia de color superior a 5.

Tabla. 9.50 esquema del autor 393

Tabla de porcentajes de mejora en la conductividad eléctrica de las muestras.

Tabla. 9.51 esquema del autor 395

Tabla de durezas superficiales en función de la dureza del lápiz empleado para el rasgado de la película.

Tabla. 9.52 esquema del autor 396

Diagrama de las distintas propiedades de cada una de las muestras de pinturas.

LISTADO DE GRÁFICOS

Capítulo 2 ___ Formato_____ Fuente _____ Página

Gráfico 2.1 adaptado por el autor Chem. Econ. Handbook, 2015..... 12

Reparto de la producción mundial de pinturas y recubrimientos-2014.

Gráfico 2.2 adaptado por el autor WIPO, 2016..... 14

Evolución global del número de publicaciones aplicadas en patentes. A.- Patentes que agrupan la construcción y la ingeniería civil; B.- Patentes de la tecnología de superficies y recubrimientos.

Capítulo 3 ___ Formato_____ Fuente _____ Página

Gráfico 3.1 adaptado por el autor SCImago J. & C. Rank, 2015..... 47

Publicaciones en revistas indexadas en España durante el 2015, clasificadas por áreas de conocimiento.

Gráfico 3.2 adaptado por el autor SCImago J. & C. Rank, 2015..... 48

Publicaciones sobre Ciencia de los Materiales en revistas indexadas en España durante el 2015, clasificadas por sub-áreas de conocimiento.

Gráfico 3.3 adaptado por el autor SCImago J. & C. Rank, 2015..... 49

Publicaciones españolas en revistas indexadas en el período 1996-2014.

Gráfico 3.4 adaptado por el autor Guinea y García Hdez., 2011..... 49

Publicaciones españolas en revistas indexadas sobre grafeno, desde su sintetización.

Gráfico 3.5 adaptado por el autor Guinea y García Hdez., 2011..... 50

Relación entre publicaciones de carácter teórico o experimental, en España.

Gráfico 3.6 adaptado por el autor Ferrari et ál., 2015..... 50

Publicaciones internacionales en revistas indexadas sobre grafeno.

Gráfico 3.7 adaptado por el autor Ferrari et ál., 2015..... 51

Publicaciones internacionales en revistas indexadas sobre grafeno por zonas geográficas.

Gráfico 3.8 adaptado por el autor Ferrari et ál., 2015..... 51

Progresión anual del número de patentes internacionales sobre el grafeno.

Gráfico 3.9 adaptado por el autor Hadlington, 2013. Ferrari, 2015..... 52

Gráfico de 2012 de producción global de patentes. Fuente: Hadlington, 2013. Gráfico de 2014 de producción por países de patentes.

Gráfico 3.10 adaptado por el autor Ferrari et ál., 2015 53

Distribución de patentes globales del grafeno por sectores.

Gráfico 3.11 adaptado por el autor IPO, 2015 53

Clasificación de las empresas en función de las familias de patentes sobre el grafeno, 2014.

Capítulo 4 ___ Formato _____ Fuente _____ Página

Gráfico 4.1 adaptado por el autor Crane et ál., 1997 83

Gráfico logarítmico de las propiedades mecánicas del grafeno comparadas con otros materiales empleados en la construcción.

Capítulo 6 ___ Formato _____ Fuente _____ Página

Gráfico 6.1 adaptado por el autor Rafiee et ál., 2010 146

Imagen de la modificación de las propiedades mecánicas de las muestras dopadas con grafeno, con distintos porcentajes en peso.

Capítulo 7 ___ Formato _____ Fuente _____ Página

Gráfico 7.1 esquema del autor 166

Difractograma del GO, obtenido en la caracterización hecha en el IETcc. En el eje de abscisas se representa el ángulo de difracción 2θ y en el de ordenadas la escala lineal de la intensidad.

Gráfico 7.2 esquema del autor 167

Difractograma del rGO.

Gráfico 7.3 esquema del autor 167

Difractograma comparativo del GO y del rGO.

Gráfico 7.4 esquema del autor 168

Difractograma de la pintura acrílica al agua sin reforzar.

Gráfico 7.5 esquema del autor 169

Difractograma de la pintura acrílica al agua con 0,5% en peso de GO.

Gráfico 7.6 esquema del autor 169

Difractograma de la pintura acrílica al agua con 1% en peso de GO.

Gráfico 7.7 esquema del autor 170

Difractograma de la pintura alquídica con disolvente sin reforzar.

Gráfico 7.8 esquema del autor 170

Difractograma de la pintura alquídica con disolvente reforzada con un 0,5% wt de rGO (gráfico izda.) y con un 1% wt de rGO (gráfico dcha.).

Gráfico 7.9 esquema del autor 171

Difractograma de la pintura a la cal al agua sin reforzar.

Gráfico 7.10 esquema del autor 171

Difractograma de la pintura de poliuretano al agua sin reforzar.

Gráfico 7.11 esquema del autor 172

Difractograma de la pintura de poliuretano al agua con 0,5% en peso de GO.

Gráfico 7.12 esquema del autor 172

Difractograma de la pintura de poliuretano con disolvente sin reforzar.

Gráfico 7.13 esquema del autor 173

Difractograma de la pintura de silicato al agua sin reforzar.

Gráfico 7.14 esquema del autor 174

Difractograma de la pintura de silicato con disolvente sin reforzar.

Gráfico 7.15 esquema del autor 174

Difractograma de la resina epoxi al agua sin reforzar.

Gráfico 7.16 esquema del autor 175

Difractograma de la resina epoxi con disolvente sin reforzar.

Gráfico 7.17 esquema del autor 176

Difractograma compartivo de las pinturas al agua.

Gráfico 7.18 esquema del autor 177

Difractograma compartivo de las pinturas con disolvente orgánico.

Gráfico 7.19 esquema del autor 180

Microanálisis por rayos X de los granos grandes superficiales.

Gráfico 7.20 esquema del autor 180

Microanálisis por rayos X de los granos pequeños superficiales.

Capítulo 8 ___ Formato_____ Fuente _____ Página

Gráfico 8.1 adaptado por el autor San Andrés et ál., 2010 205

Procesos de degradación de los polímeros por efecto de la luz y el oxígeno.

Gráfico 8.2 adaptado por el autor Osram Ultra Vitalux, 2016..... 209

Espectro de emisión de luz de la lámpara empleada.

Gráfico 8.3 esquema del autor 210

Ciclos de oscilación diaria de frío y calor, en la cámara de ensayo.

Gráfico 8.4 esquema del autor 210

Diagrama psicrométrico del ciclo de H-T al que se ha sometido a las muestras.

Gráfico 8.5 esquema del autor 211

Temperaturas medias y precipitaciones a las que se sometieron las muestras durante el primer año.

Gráfico 8.6 esquema del autor 214

Representación esquemática de la evolución colorimétrica de tres muestras de pinturas con distintos porcentajes de GO, con medidas tomadas en cuatro hitos.

Gráfico 8.7 esquema del autor 215

Representación de un gráfico de reflectancia espectral de una de las muestras de pintura, dentro del espectro visible.

Gráfico 8.8 adaptado por el autor Kaur et ál., 2015 220

Rangos de conductividad eléctrica para los polímeros compuestos electroactivos mediante el refuerzo nanotecnológico.

Capítulo 9 ___ Formato _____ Fuente _____ Página

Gráfico 9.1 esquema del autor 266

Gráfico L comporativo de las muestras dopadas con un 0,5% en peso de GO con respecto a las muestras sin dopar.*

Gráfico 9.2 esquema del autor 267

Gráfico b comporativo de las muestras dopadas con un 0,5% en peso de GO con respecto a las muestras sin dopar.*

Gráfico 9.3 esquema del autor 268

Gráfico de la evolución de los parámetros (a; b*) de la pintura REa sin reforzar a los 0 y a los 50 días (izda.) y de la pintura REa con un 0,5% de GO a los 0 y a los 50 días.*

Gráfico 9.4 esquema del autor 269

Gráfico L comporativo de las muestras dopadas con un 1% en peso de GO con respecto a las muestras sin dopar.*

Gráfico 9.5 esquema del autor 269

Gráfico b comporativo de las muestras dopadas con un 1% en peso de GO con respecto a las muestras sin dopar.*

Gráfico 9.6 esquema del autor 271

Gráfico L comporativo de las muestras dopadas con un 0,5% en peso de rGO con respecto a las muestras sin dopar.*

Gráfico 9.7 esquema del autor 271

Gráfico b comparativo de las muestras dopadas con un 0,5% en peso de rGO con respecto a las muestras sin dopar.*

Gráfico 9.8 esquema del autor 273

Gráfico L comparativo de las muestras dopadas con un 1% en peso de rGO con respecto a las muestras sin dopar.*

Gráfico 9.9 esquema del autor 273

Gráfico b comparativo de las muestras dopadas con un 1% en peso de rGO con respecto a las muestras sin dopar.*

Gráfico 9.10 esquema del autor 306

Gráfico L comparativo de las muestras dopadas con un 0,5% en peso de GO con respecto a las muestras sin dopar.*

Gráfico 9.11 esquema del autor 307

Gráfico b comparativo de las muestras dopadas con un 0,5% en peso de GO con respecto a las muestras sin dopar.*

Gráfico 9.12 esquema del autor 308

Gráfico L comparativo de las muestras dopadas con un 1% en peso de GO con respecto a las muestras sin dopar.*

Gráfico 9.13 esquema del autor 309

Gráfico b comparativo de las muestras dopadas con un 1% en peso de GO con respecto a las muestras sin dopar.*

Gráfico 9.14 esquema del autor 310

Gráfico L comparativo de las muestras dopadas con un 0,5% en peso de rGO con respecto a las muestras sin dopar.*

Gráfico 9.15 esquema del autor 311

Gráfico b comparativo de las muestras dopadas con un 0,5% en peso de rGO con respecto a las muestras sin dopar.*

Gráfico 9.16 esquema del autor 312

Gráfico L comparativo de las muestras dopadas con un 1% en peso de rGO con respecto a las muestras sin dopar.*

Gráfico 9.17 esquema del autor 313

Gráfico b comparativo de las muestras dopadas con un 1% en peso de rGO con respecto a las muestras sin dopar.*

Gráfico 9.18 esquema del autor 344

Gráfico L comporativo de las muestras dopadas con un 0,5% en peso de GO con respecto a las muestras sin dopar.*

Gráfico 9.19 esquema del autor 345

Gráfico b comporativo de las muestras dopadas con un 0,5% en peso de GO con respecto a las muestras sin dopar.*

Gráfico 9.20 esquema del autor 346

Gráfico L comporativo de las muestras dopadas con un 1% en peso de GO con respecto a las muestras sin dopar.*

Gráfico 9.21 esquema del autor 347

Gráfico b comporativo de las muestras dopadas con un 1% en peso de GO con respecto a las muestras sin dopar.*

Gráfico 9.22 esquema del autor 348

Gráfico L comporativo de las muestras dopadas con un 0,5% en peso de rGO con respecto a las muestras sin dopar.*

Gráfico 9.23 esquema del autor 349

Gráfico b comporativo de las muestras dopadas con un 0,5% en peso de rGO con respecto a las muestras sin dopar.*

Gráfico 9.24 esquema del autor 350

Gráfico L comporativo de las muestras dopadas con un 1% en peso de rGO con respecto a las muestras sin dopar.*

Gráfico 9.25 esquema del autor 351

Gráfico b comporativo de las muestras dopadas con un 1% en peso de rGO con respecto a las muestras sin dopar.*

Gráfico 9.26 esquema del autor 355

Gráfico en perspectiva de la reflectancia espectral de la muestra Paa sin reforzar sometida a los agentes atmosféricos.

Gráfico 9.27 esquema del autor 356

Gráfico de reflectancia comparativa de la muestra Paa de 0 a 369 días.

Gráfico 9.28 esquema del autor 357

Gráfico de reflectancia comparativa de la muestra PAd de 0 a 369 días.

Gráfico 9.29 esquema del autor 358

Gráfico de reflectancia comparativa de la muestra PCa de 0 a 111 días.

Gráfico 9.30 esquema del autor 359

Gráfico de reflectancia comparativa de la muestra PPa de 0 a 66 días.

Gráfico 9.31 esquema del autor 360

Gráfico de reflectancia comparativa de la muestra PPd de 0 a 141 días.

Gráfico 9.32 esquema del autor 361

Gráfico de reflectancia comparativa de la muestra PSa de 0 a 369 días.

Gráfico 9.33 esquema del autor 362

Gráfico de reflectancia comparativa de la muestra PSd de 0 a 369 días.

Gráfico 9.34 esquema del autor 363

Gráfico de reflectancia comparativa de la muestra REa de 0 a 81 días.

Gráfico 9.35 esquema del autor 364

Gráfico de reflectancia comparativa de la muestra REd de 0 a 369 días.

Gráfico 9.36 esquema del autor 373

Gráfico comparativo del brillo en unidades UB de las distintas muestras.

Gráfico 9.37 esquema del autor 380

Gráfico comparativo de los parámetros colorimétricos tras someter las muestras a la cámara de luz UV.

Gráfico 9.38 esquema del autor 381

Gráfico comparativo de los parámetros colorimétricos tras someter la REa a distintos porcentajes de agua y aplicar la tinción fotocatalítica.

Gráfico 9.39 esquema del autor 388

Gráfico comparativo de la dureza de las distintas muestras, según el grado de dopado.

Capítulo 14 __ Formato_____ Fuente _____ Página

Gráfico 14.1 esquema del autor 449

Gráficos de los difractogramas de rayos X de las muestras (de izda. dcha. Y hacia abajo): GO; rGO; Paa0; PaaA; PaaB; PAd0; PdA; PAdB; PCa0; PCaA; PCaB; PPa0; PPaA y PPaB.

Gráfico 14.2 esquema del autor 450

Gráficos de los difractogramas de rayos X de las muestras (de izda. dcha. y hacia abajo): PPd0; PPdA; PPdB; PSa0; PSaA; PSaB; PSd0; PSdA; PSdB; REa0; REaA; REaB; REd0; REdA y REdB.

NOTAS A PIE DE PÁGINA

Las notas a pie de página pueden contener una referencia bibliográfica, sólo en los casos en los que la aclaración al texto tiene como referencia bibliográfica otro documento. En el caso de no tener ninguna referencia, es porque es una información con la misma consulta bibliográfica del texto donde se encuentra o es una nota del autor.

INTRODUCCIÓN . 1

"La tecnología es increíblemente importante para que los edificios sean de hoy y no un reflejo del pasado"

Glenn Murcutt

Consideraciones sobre el capítulo

Toda introducción, no deja de ser una preparación o una disposición para llegar a un fin determinado, con esta, se pretende generar una estructura elemental que soporte el desarrollo de la tesis, desde la justificación de la investigación, hasta el proceso de la obtención y análisis de los resultados. Partiendo de una hipótesis, que plantea una proposición posible, con el fin de obtener unos objetivos claros y tecnológicamente útiles.

En esta tesis se aprovecha la nanotecnología como un medio de mejorar la envolvente arquitectónica. Utilizar un elemento nanotecnológico, como el grafeno, en el desarrollo y mejora de las pinturas para exteriores empleadas en la edificación

Con la aparición del control de los materiales a escala atómica, la nanoescala[1], surge un nuevo desarrollo en el control de los materiales empleados en construcción, pudiendo modificar sus propiedades a nuestro interés, mejorar sus prestaciones y crear otras nuevas. La posibilidad que se presenta, de modificar los materiales desde sus nanoestructuras, adaptándolos a nuestras necesidades, supone una gran oportunidad de investigación, permitiéndo determinar en qué casos es útil emplearlos.

Esta forma de actuar sobre la materia, va a cambiar radicalmente el concepto de aplicación y uso de algunos materiales, pero también afectarán al diseño y a la forma de construir.

La nanotecnología permite crear estructuras cuasi-bidimensionales, llegando al límite con el grafeno, el primer material bidimensional obtenido, con espesor de un átomo y estable termodinámicamente en condiciones normales de presión y temperatura (Serena, 2010).

Las continuas investigaciones que se desarrollan, en torno al grafeno, lo convierten en un material con una gran proyección tecnológica, por sus propiedades mecánicas, químicas, ópticas y eléctricas (Geim, 2009; Novoselov et ál., 2012). Lo que le da la oportunidad de crear materiales compuestos, con nuevas aplicaciones. Esta posibilidad de combinarse con otros elementos, permite usarlo en su integración como revestimiento de los edificios, lo que amplía las opciones de diseño.

Las numerosas posibilidades que el grafeno plantea como nueva piel arquitectónica, puede suponer para el siglo XXI, un nuevo paradigma para la arquitectura.

[1] *En 1909 el biólogo alemán H. Lohmann acuñó el prefijo nanno para referirse a las variedades más diminutas del plancton. No será hasta 1960 cuando el prefijo nano entró a formar parte del Sistema Internacional de Unidades.*

1.1 HIPÓTESIS

Se plantea como hipótesis de la investigación, la mejora de las pinturas para exteriores utilizadas en la construcción, a través de la nanotecnología, mediante el empleo del grafeno, mejorando con ello, los sistemas constructivos de fachada.

Por lo que la hipótesis, que surge como una conjetura y supone el punto de partida para el recorrido y desarrollo de esta tesis, se materializa de la siguiente forma:

"ES POSIBLE DEMOSTRAR QUE EL GRAFENO MEJORA LAS PROPIEDADES MECÁNICAS Y DE DURABILIDAD DE LAS PINTURAS CON DISOLVENTE ORGÁNICO PARA EXTERIORES"

Se crea, a partir del grafeno, un nuevo elemento de diseño a considerar en el desarrollo de un proyecto. Un material de última generación que se incorpore a las posibilidades constructivas de una edificación o solución arquitectónica. Una pintura tecnológica en la que se optimicen sus propiedades y se generen nuevos valores.

1.2 OBJETIVOS DE LA INVESTIGACIÓN

Para la demostración de la hipótesis se establece un objetivo principal, sustentado por otros objetivos secundarios que van a servir de base para obtener los medios necesarios que desarrollen una metodología adecuada para el diseño y fabricación del nuevo material constructivo. Se procede a estructurar la investigación mediante su división en problemas menores que puedan tratarse de forma individualizada, estableciendo un plan claro y concreto para la resolución de cada hito. Esta estructura permitirá llegar a conclusiones basadas en argumentaciones claras y definidas.

Como objetivo principal se tiene:

- Diseño y desarrollo de un nuevo material compuesto, utilizando las pinturas para exteriores empleadas en la edificación, en combinación con grafeno, que proporcione funcionalidades nuevas o mejores a las que presentan frente a las pinturas sin reforzar. El grafeno como integrante de una nueva piel arquitectónica por medio de las pinturas.

Para poder alcanzar dicho objetivo, se ha seguido un desarrollo de la investigación, basado en los siguientes objetivos secundarios:

- Determinar la compatibilidad más adecuada entre pinturas base y refuerzo con objeto de mejorar las prestaciones de la envolvente.

- Preparación de protocolos de homogeneización, de manera que se puedan ontener las mezclas óptimas de aplicación.

- Estudio de las propiedades modificadas de las pinturas dopadas y el desarrollo de las propiedades intrínsecas obtenidas, mediante el empleo de ensayos adecuados que determinen las propiedades químicas, mecánicas, ópticas y eléctricas.

- Realización de un modelo de predicción en la evolución del color de las muestras, mediante el análisis y cuantificación de su evolución.

- Obtención de un material compuesto de uso en revestimientos exteriores de los edificios, facilitando el desarrollo del posible procesado industrial y en un contexto de mercado.

Con todo ello, se busca conseguir con el grafeno, una solución técnica, que permita incrementar las opciones de aplicaciones arquitectónicas y abrir, con el desarrollo de la tesis, nuevas posibilidades. Generar nuevas herramientas a la arquitectura con los materiales más avanzados tecnológicamente.

1.3 REFERENCIAS

1.1 – GEIM, A.K. Graphene: status and prospects. *Science*, 2009, vol. 324, nº 5934, p. 1530-1534.

1.2 - NOVOSELOV, K.S., FAL´KO, V.I., COLOMBO, L., et al. A roadmap for graphene. *Nature*, 2012, vol. 490, nº 7419, p. 192-200.

1.3 - SERENA DOMINGO, P.A. La nanotecnología. *CSIC, Ministerio de Ciencia e Innovación, Gobierno de España*, 2010.

JUSTIFICACIÓN DE LA INVESTIGACIÓN .2

"No hay razón para no probar algo nuevo sólo porque nadie lo haya intentado antes"

Antoni Gaudí

Consideraciones sobre el capítulo

La presente investigación busca aportar nuevas herramientas para la arquitectura, tanto en la posibilidad de uso de nuevos materiales, como en el desarrollo y mejora de los ya existentes, además de abundar en la evolución de la idea arquitectónica, a través de las oportunidades que estos materiales ofrecen. Aprovechar las investigaciones y aplicaciones de otras áreas. Usar el grafeno como elemento tecnológicamente moderno en la envolvente de los edificios. Avanzar en la arquitectura a través de la nanotecnología.

Esta tesis no viene a resolver un problema planteado en el mundo de la construcción, sino a ofrecer nuevas soluciones en el planteamiento de los materiales que se utilizan en el revestimiento arquitectónico, se busca la obtención de nuevos compuestos nanotecnológicos, que vengan a optimizar las pinturas que se usan en exteriores como protección o con carácter estético en la envolvente de los edificios.

Surge con ello el grafeno[2], un material que además de estar en la cumbre de las investigaciones científicas, ofrece la oportunidad de generar innovadoras aplicaciones en la arquitectura. Poder crear una envolvente evolucionada gracias a la técnica, estudiar sus posibilidades y ver qué nuevas oportunidades plantea.

2.1 PROBLEMÁTICA DE LA NANOTECNOLOGÍA EN LA CONSTRUCCIÓN

La mayoría de las investigaciones nanotecnológicas, tienen un claro enfoque dirigido a los dispositivos electrónicos, siendo muy escasos los estudios encaminados al mundo de la construcción. Actualmente el sector industrial de la electrónica, es de los pocos que se puede permitir una inversión fuerte en investigación y desarrollo, por la alta rentabilidad que obtiene de los productos que termina sacando al mercado, mientras que el sector de la construcción, es algo más reacio a poner en el mercado productos que ofrezcan soluciones totalmente innovadoras.

En comparación con otros sectores económicos importantes, la industria de la construcción se ha quedado rezagada frente a las posibilidades que ofrece la investigación dentro de la nanotecnología. Poco a poco, se va tomando consciencia de la necesidad de este desarrollo tecnológico, aunque el progreso es desigual, especialmente en las etapas iniciales de la investigación.

La nanotecnología permite conocer en profundidad las propiedades fundamentales de los materiales, sus estructuras y sus procesos de interacción, con el objetivo de obtener productos más limpios, mejores y más baratos, además de una mejor eficacia en la utilización de los recursos básicos y en el desarrollo de procesos de producción ambientalmente sostenibles.

A pesar de esto, en la construcción, son pocos los casos en los que un producto nanotecnológico haya sido explotado con éxito en los mercados, no obstante se ha mejorado mucho en los últimos años.

[2] Desde su sintetización en 2004, las publicaciones científicas que tratan sobre el grafeno crecen exponencialmente año tras año (Novoselov y Geim, 2004).

Tres son las razones principales, por las cuales la construcción es más remisa a estos avances que otros sectores de la industria:

- **El factor diferencial de la naturaleza intrínseca de la industria de la construcción**. La construcción se aprovecha de los desarrollos tecnológicos de otros sectores, que aplica directamente en su propio provecho. Las características de sus productos, tienden a ser muy complejos y con una vida útil especialmente larga. Lo que supone una gran diferencia con los productos utilizados en la microelectrónica, la informática o la industria automotriz.

- **El bajo nivel histórico de inversión en desarrollo tecnológico**. Esto supone un gran obstáculo en la explotación de la nanotecnología, siendo muy bajo los ratios, en la mayoría de los países, frente al conjunto del resto de la industria. Los márgenes de rentabilidad dentro de la construcción y en las industrias directamente relacionadas, han sido siempre muy pequeños. Esta situación dificulta gravemente el desarrollo de líneas de investigación que permitan crear productos nuevos.

- **El alto nivel de inversión inicial necesario**. Cualquier desarrollo tecnológico necesita de una fuerte inversión inicial. Los costos de la mayoría de los nanomateriales y equipos nanotecnológicos son relativamente altos, esto se debe a la complejidad de los equipos utilizados para la preparación y caracterización de los materiales. Este aspecto que afecta a todos los sectores industriales, supone que los beneficios comerciales no sean efectivos, en un plazo de tiempo medio-largo, por lo que la rentabilidad disminuye (Bartos, 2009).

Todo esto afecta al desarrollo de la innovación en el sector, siendo escasa la presencia de artículos de investigación. Pese a ello, la nanotecnología ha comenzado a entrar en el estudio de los efectos que producen las nanopartículas en las pinturas. Presentándose con ello una oportunidad clara, de aunar: arquitectura, pintura, nanotecnología y grafeno, como elementos a investigar en el tratamiento de pinturas de distinta naturaleza.

2.2 JUSTIFICACIÓN DE LA INVESTIGACIÓN

Para la justificación de la tesis se plantean tres enfoques:

planteamiento teórico _ planteamiento práctico _ planteamiento metodológico

2.2.1 Planteamiento teórico

La nanotecnología permite controlar el tamaño de las partículas, su estructura cristalina, su composición y el método de obtención, lo que facilita conseguir el máximo rendimiento de los materiales a los que se aplica.

Se sabe que el grafeno posee una resistencia y flexibilidad inusuales[3] (Geim, 2009), por lo que es posible transferir estas propiedades a otros materiales, al combinarse con ellos.

La estructura molecular de las variantes de grafeno que se utilizan en esta experimentación, hacen posible la compatibilidad química con las resinas que constituyen las pinturas.

Mientras que el grafeno es una estructura constituida exclusivamente por átomos de carbono dispuestos de forma laminar, las variantes que se utilizan en la experimentación contienen grupos funcionales oxigenados, tales como hidroxilos, epoxi, carbonilos y carboxilos. Grupos funcionales presentes también en la composición de algunas de las pinturas con las que se experimentó.

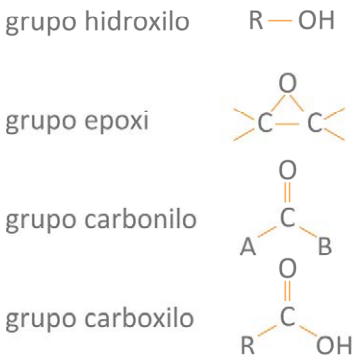


Tabla 2.1 – Representación de la estructura química de los grupos funcionales presentes en el óxido de grafeno y el óxido de grafeno reducido. Fuente: Soto, 2003.

[3] Estas propiedades se desarrollan en mayor profundidad en el capítulo 4.

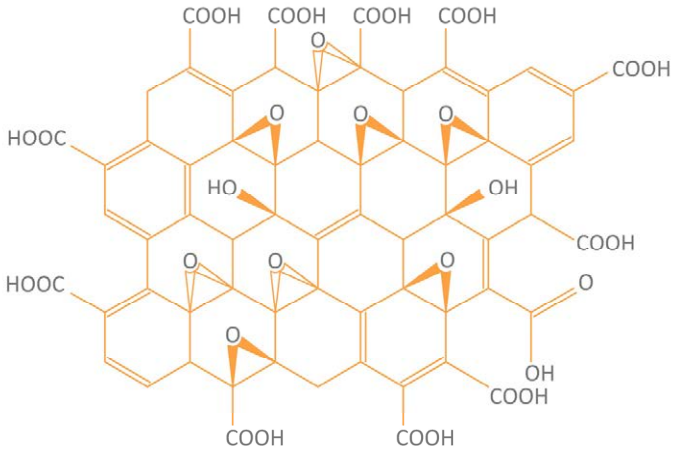


Imagen 2.1 – Representación de la estructura química del óxido de grafeno, según el modelo Lerf-Klinowski. Fuente: Prochimial Surfaces, 2015.

A través de la nanotecnología, se comprueba que existen numerosos aspectos que se pueden estudiar, con el objetivo de mejorar soluciones arquitectónicas. Tanto de mejora de las características de muchos materiales, como generar nuevas propiedades en los materiales y aumentar sus aplicaciones. Permitiendo adaptar los materiales, a las necesidades concretas de cada proyecto de edificación.

2.2.2 Planteamiento práctico

Los efectos de la contaminación atmosférica repercuten en los materiales con los que están construidos los edificios, generando un coste económico importante al provocar una disminución del valor patrimonial del edificio y ocasionar gastos elevados en el mantenimiento de las fachadas. Las pinturas para exteriores en edificios son la envolvente protectora, que en muchos casos preservan dichos elementos constructivos.

Con la tesis se enriquecerían las posibilidades de diseño en la arquitectura, al mejorar el comportamiento y posibilidades de las pinturas exteriores, pero igualmente **favoreceríamos con un elemento innovador a la industria de la pintura**. Siendo este, un sector de la industria en España, que tiene una gran vitalidad, por su volumen de producción y por su continuo apoyo a la investigación, desarrollo e innovación de sus productos. Según la ASEFAPI (Asociación Española de Fabricantes de Pinturas y Tintas de Imprimir), se fabrican en España unos 500 tipos de pinturas diferentes, que dan lugar a más de 50.000 subtipos distintos (no todos son de aplicación en la construcción). Cada una de ellas con una formulación distinta (ASEFAPI, 2010).

El mundo de la pintura está continuamente ofreciendo productos nuevos, por lo que una mejora en las propiedades de las pinturas, tendría una aplicación práctica inmediata.

La crisis de estos últimos años también ha afectado a este sector, pero desde 2013 la tendencia a la baja se ha moderado. De esta forma en España se ha constatado un descenso del 0,6% en 2014, frente a la caída del 9,6% del año anterior. Situándose las ventas en 1.734 millones de euros, de los cuales el 40,1% están relacionados directamente con la construcción (DBK, 2014). A principios de 2014, se encontraban funcionando en España 409 empresas dedicadas a la industria de la pintura (Interempresas, 2014). La industria mundial de la pintura y los recubrimientos crece a un ritmo de un 5% anual, gracias a la gran demanda de la construcción. En 2014, las ventas mundiales de pintura aumentaron un 3,9%, llegando a 43,38 millones de toneladas, con ventas de 122,49 mil millones de euros.

Clasificación / Sector	Construcción	Industria	Automoción	Envases	Otros	Total
Volumen de ventas (mill. toneladas)	16,7	8,35	5,43	5,01	6,26	41,75
Proporción (%)	40%	20%	13%	12%	15%	100%

Tabla 2.2 – Volumen de producción de pinturas en 2013. Fuente: WPCIA, 2014.

Este impulso en el desarrollo, se debe fundamentalmente al fuerte crecimiento de las economías emergentes de la región asiática y del Pacífico, que suponen casi el 47% del consumo mundial. En torno a un 8% de aumento de producción en China y a un 11% en la India. La mayoría de las grandes empresas mundiales de producción de pintura tienen fábricas en China (WPCIA, 2015).

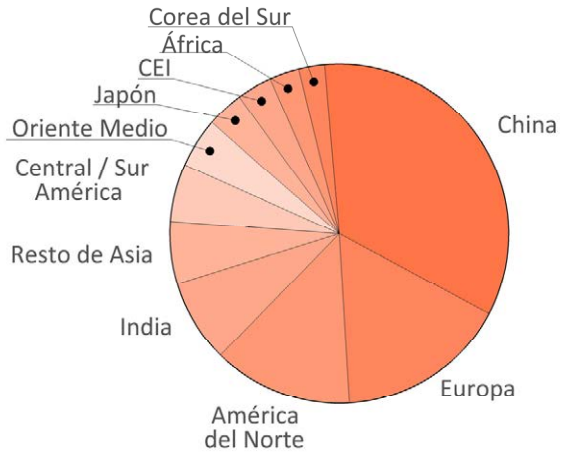


Gráfico 2.1 – Reparto de la producción mundial de pinturas y recubrimientos-2014[4]. Fuente: Chemical Economics Handbook, 2015.

[4] CEI: Comunidad de Estados Independientes. Compuestas por 10 de las 15 exrepúblicas socialistas soviéticas (se exceptúan: Turkmenistán, Georgia, Estonia, Letonia y Lituania).

Las ventas de la industria de los revestimientos arquitectónicos representan actualmente el 50%. Hay que pensar que este sector es el más grande dentro de los recubrimientos, seguido de los recubrimientos industriales y el de los recubrimientos especiales, como el de la automoción.

Catorce empresas de pinturas superaron los mil millones de dólares en 2014, tres de las cuales superaron los 10 mil millones de ventas[5].

Como se puede apreciar, la industria de la pintura abarca una gran producción donde se está en una continua evolución para atender las necesidades del mercado, buscando mejorar la calidad de sus productos, optimizar el proceso productivo, con el consiguiente, abaratamiento de costes, creando y desarrollando nuevas tecnologías, etc.

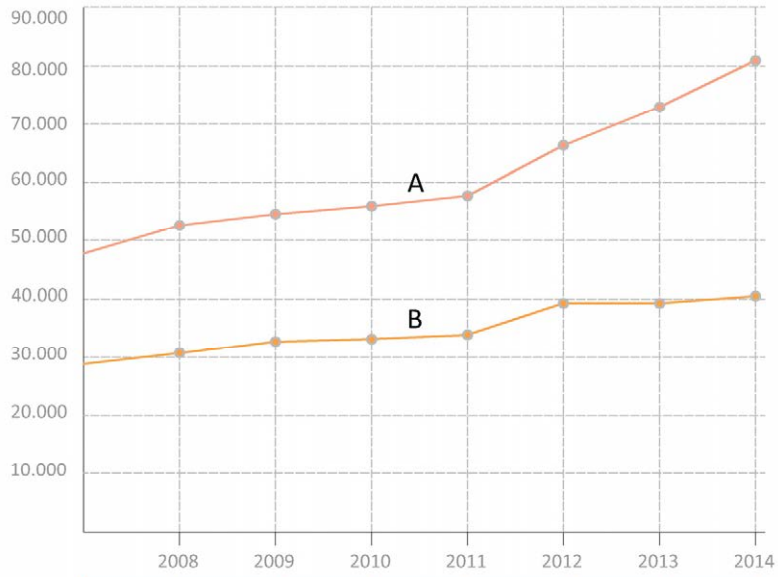
Hasta principios de 1970, la mayoría de los recubrimientos utilizados fundamentalmente en aplicaciones arquitectónicas, eran pinturas convencionales de formulaciones a base de un disolvente orgánico, mientras que las que utilizaban como disolvente el agua representaban el 30-35% del total de las aplicaciones de las pinturas. A finales de 1970, las regulaciones gubernamentales sobre el control de la contaminación del aire se centraron en la baja emisividad de los compuestos orgánicos volátiles (Chemical Economics Handbook, 2015), lo que provocó una fuerte inversión en investigación y la consecuente obtención de pinturas adecuadas a las nuevas necesidades.

Siendo los COV[6] un factor, que ha provocado la evolución de las pinturas, pero existen otros factores que mantienen al sector en una continua necesidad de investigar nuevas posibilidades, como:

- mejora de los materiales existentes y aplicaciones nuevas
- empleo de materiales reciclados
- control en el uso de biocidas
- eliminación de algunas materias primas, etc.

Una nueva área de interés es la nanotecnología, con decenas de miles de patentes emitidas sólo en la industria de los recubrimientos. En la siguiente tabla se observa la evolución del número de patentes en el sector de la pintura, en comparación con todo el sector de la construcción y la ingeniería civil juntos.

[5] AKZONOBEL (Países Bajos); PPG Industries (EEUU); SHERWIN-WILLIAMS (EEUU) (WPCIA, 2015).
[6] Componentes orgánicos volátiles, a veces llamados VOC, por sus siglas en inglés.



	2008	2009	2010	2011	2012	2013	2014
A	52.687	54.640	55.947	57.752	66.311	73.092	81.073
B	30.748	32.716	33.123	33.890	39.233	39.426	40.498

Gráfico 2.2 – Evolución global del número de publicaciones aplicadas en patentes. A.- Patentes que agrupan la construcción y la ingeniería civil; B.- Patentes de la tecnología de superficies y recubrimientos. Fuente: WIPO, 2016

El desarrollo de la nanotecnología está limitado al coste elevado que supone por unidad de volumen. Aun así, las investigaciones se centran principalmente, en la compatibilidad de los nanocompuestos con la matriz de la pintura, la facilidad de la dispersión, la escalabilidad del procedimiento y la reacción entre nanocompuestos y matriz, teniendo como objetivo su aplicación en la mejora del comportamiento ante los agentes atmosféricos, la estabilidad química, el comportamiento antibacteriano, la resistencia mecánica, la hidrofobicidad, etc.

Como se puede comprobar, es un sector con amplias perspectivas económicas, que está continuamente innovándose, y cualquier ocasión para desarrollar un producto nuevo es visto con interés, por la necesidad que tienen de destacar y diferenciarse de la competencia. La innovación tecnológica es un factor fundamental para la competitividad de las empresas. Una pintura nueva y de alta calidad, por la intervención de la nanotecnología, tiene un gran futuro garantizado entre los consumidores.

Es una ocasión de ofrecer un material de alta calidad, con mejores garantías de comportamiento y durabilidad, de fácil aplicación práctica y un procesado sencillo de realizar.

Las posibilidades que ofrecen en los recubrimientos arquitectónicos, se amplían en la medida que el desarrollo de la tesis quede abierto para futuras líneas de investigación.

2.2.3 Planteamiento metodológico

Se busca, en primer lugar, la optimización de la estabilidad y la reología de las pinturas, con la finalidad de que estas resulten apropiadas para su utilización, tanto en obra nueva como en restauración y rehabilitación. Por tanto, se deberá conocer en profundidad las posibilidades técnicas de compatibilidad de procesamiento y de funcionalidad, antes de proceder a manipular el grafeno, para poder obtener ciertos rendimientos en los objetivos.

Durante el proceso de experimentación, **se busca la más rápida y más fácil procesabilidad, determinando la mejor metodología de trabajo, con el fin de poder transponerlo a un contexto más industrial y fuera de laboratorio**, quedando recogido dicho procedimiento en el capítulo 11 de la presente tesis.

La escalabilidad del proceso facilitará su transposición a una escala de mercado, fuera de la experiencia del laboratorio.

La investigación pretende estar abierta a este nuevo descubrimiento que está revolucionando el mundo de la investigación y aprovecharlo en nuestro favor, desarrollando una arquitectura avanzada tecnológicamente y moderna. La técnica ha sido fundamental, pero también se sabe que el desarrollo de la misma marcará nuestro futuro.

2.3 REFERENCIAS

2.1 – ASEFAPI. Criterios ecológicos de selección de pinturas y barnices. *ASEFAPI,* 2010

<http://www.asefapi.es/downloads/varios/Guia%20_Feb10.pdf> [consultado: 18 de julio de 2017].

2.2 – BARTOS, P.J.M. Nanotechnology in construction: a roadmap for development. *Nanotechnology in Construction 3, Springer Berlin Heidelberg,* 2009. p. 15-26.

2.3 – CHEMICAL ECONOMICS HANDBOOK. Paint and coatings: industry overview. *IHS,* 2015

<http://www.ihs.com/products/paint-and-coatings-industry-chemical-economics-andbook.html> [consultado: 18 de julio de 2017].

2.4 – DBK. Estudio sectores de DBK: pinturas y barnices. *DBK,* 2014

<http://www.dbk.es/pdf/sectores/sumarios/Pinturas%20y%20Barnices.pdf> [consultado: 18 de julio de 2017].

2.5 – GEIM, A.K. Graphene: status and prospects. *Science*, 2009, vol. 324, nº 5934, p. 1530-1534.

2.6 – INTERMEPRESAS. Las ventas de pinturas y barnices vuelven a crecer en 2014. *Interempresas,* 2014

<http://www. interempresas.net/Ferreteria/Articulos/130663-Las-ventas-de-pinturas-y-barnices-vuelven-a-crecer-en-2014.html> [consultado: 18 de julio 2017].

2.7 – NOVOSELOV, K.S., GEIM, A.K., MOZOROV, S.V., et al. Electric field effect in atomically thin carbon films, *Science,* oct 2004, vol. 306,nº 5696, p. 666-669.

2.8 – PROCHIMIAL SURFACES. FL-GO: product structure, 2015

<https://www.google.es/url?sa=i&rct=j&q=&esrc=s&source=images&cd=&cad=rja&uact=8&ved=0CAYQjB1qFQoTCMrvzdiEp8gCFUe6GgodPeIPAA&url=http%3A%2F%2Fwww.prochimia.com%2Fnew_products.php&psig=AFQjCNGejHNyQA67SGJbiIqhax7koXsFgw&ust=1443986751920387> [consultado: 3 de octubre 2016].

2.9 –SOTO, J.L. Química Orgánica. Vol. I. Conceptos básicos. *Ed. Síntesis, segunda edición*, 2003.

2.10 – WIPO. World intellectual property indicators*. WIPO,* 2016, p. 31

<http://www.wipo.int/edocs/pubdocs/en/wipo_pub_941_2016.pdf> [consultado: 18 de julio 2017].

2.11 – WPCIA. World´s top ten paints companies 2013 annual report. *WPCIA,* 2014

<http://www.wpcia.org/news/World´s%2020Top%20ten%20Paints%20Companies%202013%20Annual%20Report.html> [consultado: 18 de julio 2017].

2.12 – WPCIA. World´s top ten paints companies 2014 annual report. *WPCIA,* 2015

<http://www.wpcia.org/news/World´s%2020Top%20ten%20Paints%20Companies%202014%20Annual%20Report.html> [consultado: 18 de julio 2017].

ESTADO DE LA CUESTIÓN .3

"El conocimiento de una cosa es el conocimiento de su génesis"

Giambattista Vico

Consideraciones sobre el capítulo

En este capítulo se pretende recoger toda aquella documentación que va a servir como soporte a la investigación. El estado de la cuestión desarrollada a través de los artículos específicos que describen los distintos aspectos claves que abarcan la tesis. Desde los aspectos nanotecnológicos en la arquitectura, de una forma genérica, hasta su aplicación particular en la pintura. Pinturas con altas prestaciones y la utilización del grafeno como último avance nanotecnológico y su aplicación arquitectónica. El grafeno como aditivo en las pinturas.

Se pretende aportar al mundo de la arquitectura, un nuevo avance tecnológico que ofrecen otras áreas de la ciencia. Siendo la nanotecnología el medio usado para ello, ya que supone actualmente una de las principales vías de investigación y con mayor número de publicaciones científicas editadas, convirtiéndose en un instrumento fundamental en la investigación de vanguardia en numerosos campos.

El mayor potencial de trabajar a escala nanométrica, es que los materiales presentan nuevas propiedades, debido a su nanoestructura, manifestando un comportamiento distinto del mismo material presentado como macroestructura (Poole y Owens, 2003).

Como el avance científico se basa en la superación de lo conocido e investigado hasta el momento, es imprescindible conocer lo que ya hay sobre el tema en cuestión, procesar dicha información, y desarrollar, por tanto, el proceso cognitivo. Examinar las ideas científicas contrastadas por la experiencia y formar una teoría, a través de los resultados observados. De esta manera se puede obtener un razonamiento sistemáticamente estructurado, mediante el estudio y el entendimiento de los procesos a realizar.

Para el desarrollo del capítulo se ha estructurado de la siguiente manera:

En relación con la nanotecnología

En relación con la nanotecnología y la construcción

- mejora medioambiental
- mejora de las propiedades

En relación con la nanotecnología en los recubrimientos: la pintura

- reactividad
- corrosión
- resistencia y durabilidad
- dispositivos electrónicos

En relación con la nanotecnología: el grafeno

- grafeno
- grafeno como recubrimiento
- grafeno como revestimiento en aplicaciones electrónicas
- grafeno como inhibidor de la corrosión
- grafeno como revestimiento detector y absorbente
- grafeno como potenciador de la resistencia física y química
- grafeno como potenciador fotocatalítico

En relación con el grafeno como aditivo en pinturas

3.1 EN RELACIÓN CON LA NANOTECNOLOGÍA

Todo conocimiento humano se basa en el estudio del mundo que lo rodea, la necesidad de la ciencia de comprender el mundo a una escala cada vez menor, ha desembocado en la aparición de la nanotecnología como una extensión de las ciencias y las tecnologías, permitiendo la manipulación de la materia a escala molecular y atómica. A medida que las partículas se encuentran en la nanoescala, la proporción de átomos de la superficie aumenta con respecto al interior[7], lo que provoca que los efectos de la gravedad se vuelvan insignificantes y las fuerzas electrostáticas y los efectos cuánticos sean los que definan el comportamiento de los materiales (Mann, 2006).

La nanotecnología ofrece nuevas posibilidades de fabricación de materiales y productos en muchos sectores de la industria y de la ciencia, anunciando mejoras en las tecnologías existentes y aumentando de forma eficaz las nuevas aplicaciones. Seguramente, se convertirá en el conjunto de teorías y técnicas, que sienten las bases para la creación de nuevos dispositivos dentro del conocimiento científico y, por tanto, permitirá crear la sociedad del futuro.

Se basa en la comprensión del comportamiento de los materiales a escala nanométrica, considerando esta a la comprendida entre 1 y 100 nm, lo que posibilita trabajar con átomos y moléculas directamente. Entrando a desarrollar el diseño estructural de los materiales a tamaño nanométrico, se consigue modificar propiedades y utilidades de los materiales originales, ya que estas difieren según el tamaño de los elementos, por lo que se puede manipular la materia generando cambios en la esencia misma de estos. Esto permite ser la base de desarrollo en casi cualquier ámbito de la ciencia, ya que se puede modificar cualquier material actuando sobre sus propiedades. Al trabajar a escala nanométrica, estamos ante un nuevo enfoque interdisciplinar, tanto en la investigación como en los procesos de fabricación. Existen dos formas de acercarse a la nanoescala: de arriba hacia abajo ("*Top-Down*") o de abajo hacia arriba ("*Bottom-Up*") (Taylor, 2002).

De arriba hacia abajo, implica reducir el tamaño de las estructuras más pequeñas, hacia la nanoescala, por ejemplo mediante grabado para crear circuitos en la superficie de un microchip de silicio.

[7] Las partículas nanométricas tienen una alta relación superficie/volumen, proporcionando el potencial para una tremenda reactividad química (Sanchez y Sobolev, 2010).

De abajo hacia arriba, supone el ensamblaje de átomos y moléculas para crear estructuras de mayor tamaño. Una forma de hacer esto es mediante el autoensamblaje en el cual los átomos o moléculas se organizan en una estructura debido a sus propiedades naturales, como el crecimiento de cristales utilizados en semiconductores (Dowling et ál., 2004).

Siendo, en cualquier caso, el propósito de la nanotecnología, conseguir productos mejores, más limpios, más baratos y más rápidos, además de mejorar los sistemas de producción. La naturaleza ha sido la primera productora de materiales nanométricos, además, ha existido en muchos de los productos fabricados por el hombre, sin que este hubiese sido consciente de ello, ni de las consecuencias que implicaba su adición en otros elementos.

La tecnología actual ha permitido determinar que algunos de los procesos tecnológicos que se venían desarrollando tienen su base en procesos nanotecnológicos, como la utilización de nanopartículas metálicas en los vitrales de las catedrales góticas con el fin de conseguir efectos de colores o las aleaciones de duraluminio[8] que se descubrieron a principios del s.XX por Alfred Wilm, lo que permitió su uso como elemento estructural (Hunt, 2004).

El concepto de nanociencia comienza a desarrollarse con la conferencia en 1959[9], del que luego sería Premio Nobel, R.P. Feynman[10]. De su exposición se concluye, que nada en las leyes de la física impide ordenar los átomos y las moléculas como queramos.

Con el desarrollo del microscopio electrónico de barrido (SEM) en los años sesenta por C.W. Oatley y la aparición del microscopio de efecto túnel (TEM) en 1981, desarrollado por G. Binning y H. Rohrer, se consiguió obtener imágenes tridimensionales a nivel atómico, posibilitando una mejor comprensión de la estructura de los materiales.

Será en 1974, cuando el catedrático de Ciencias de Tokio, Norio Taniguchi, impone el término nanotecnología para describir la producción de elementos de entre 1-100 nm[11], impulsado por las necesidades de la industria electrónica.

[8] Aleación de aluminio con cobre, magnesio y manganeso, presentando impurezas de hierro y silicio debido al empleo de aluminio insuficientemente depurado. Posee una gran resistencia mecánica, análoga a la de los aceros, dependiente del temple al que se le someta (Universal, 2006).

[9] "*There´s plenty of room at the bottom*", es el título de la conferencia ofrecida el 29 de diciembre de 1959 en la Sociedad Americana de Física en el Instituto Tecnológico de California (Feynman, 1960).

[10] Se le concede el premio Nobel de física en 1965 por sus trabajos en electrodinámica cuántica.

[11] TANIGUCHI, N. *On the basic concept of nano-technology proceedings of the International Conference on Production Engineering Tokyo Part II Japan Society of Precision Engineering*. 1974.

El ingeniero estadounidense, Eric Drexler en 1981[12], será el primero en plantear la nanotecnología de abajo hacia arriba, partiendo de un átomo (Zhu et ál., 2004).

Los elementos básicos de trabajo en la nanotecnología, son los nanomateriales, los cuales tienen al menos una dirección de su dimensionalidad comprendida dentro de la escala nanométrica, clasificándose según cuatro tipos:

- **Materiales de dimensionalidad 0D**; sus tres dimensiones se encuentran en el orden nanométrico (las tres están por debajo de 100 nm), en esta categoría estarían las nanopartículas (Al_2O_3, SiO_2, Fe_2O_3, TiO_2, VO_2, etc.), los fullerenos, los puntos cuánticos, los nanoclusters[13], etc.

- **Materiales de dimensionalidad 1D**; son las que tienen una longitud variable, superando los 100 nm, este sería el caso de los nanoalambres, las nanofibras y los nanotubos.

- **Materiales de dimensionalidad 2D**; son superficies de espesor atómico. Hablaríamos del grafeno, nitruro de boro, seleniuro de niobio, disulfuro de molibdeno, películas poliméricas, los nanorecubrimientos, etc.

- **Materiales de dimensionalidad 3D**; según el criterio con el que se ha comenzado para la clasificación, los materiales llamados 3D no deberían estar incluidos en la clasificación de los nanomateriales, ya que todas sus dimensiones superan los 100 nm, pero se les agrupa en una clasificación ya que usan estructuras básicas de las otras tres clasificaciones, en combinaciones o en agrupaciones de las anteriores, como los materiales nanoestructurados y los policristales (Pokropivny et ál., 2007).

[12] Con la publicación de su artículo "*Molecular engineering: An approach to the development of general capabilities for molecular manipulation*" en *Proceedings of the National Academy of Sciences*, establece los principios fundamentales de la ingeniería molecular.

[13] Los clusters son compuestos en los que existe un grupo de átomos metálicos unidos mediante enlaces metal-metal. La formación de estos compuestos es característica de la química de algunos elementos de transición, particularmente del molibdeno y del wolframio, pero también vanadio, tántalo, niobio y uranio. Pueden estar formados por el mismo tipo de átomos (isometálicos) o por átomos diferentes (heterometálicos) (Oxford-Complutense, 1999).

3.2 EN RELACIÓN CON LA NANOTECNOLOGÍA EN LA CONSTRUCCIÓN

Tradicionalmente la nanotecnología se ha preocupado por desarrollarse en otros campos como la microelectrónica, la medicina y la ciencia de los materiales, sin embargo, gracias a su carácter multidisciplinario, poco a poco el interés de su aplicación en otras áreas como la ingeniería o la construcción, está permitiendo la aparición de nuevos productos (Rana et ál., 2009).

La ciencia y la tecnología han sido generadoras de cambios significativos en la arquitectura. La aparición de nuevos materiales y la formación de innovadoras nanoestructuras han provocado cambios en la definición de la disciplina arquitectónica, ofreciendo nuevas posibilidades al diseño y en aspectos claves de las propiedades de los materiales.

Para dicho desarrollo de aspectos claves, comenzamos con la nanotecnología aplicada a la construcción. Estando la construcción, como ya se ha mencionado, a la zaga de otros sectores industriales, pese a las buenas perspectivas que presenta.

El foco de actuación de la nanotecnología en la construcción, sigue dos vías de investigación:

La primera está encaminada a encontrar nanomateriales que sirvan de protectores del medio ambiente y ayuden en la sostenibilidad, mediante su empleo como sustitutos de otros materiales que sí contaminan. La segunda, se centra en mejorar las propiedades que ya tienen los propios materiales.

3.2.1 Mejora medioambiental

La industria de la construcción representa un problema medioambiental, tanto en la fase de producción de materiales, como en la fase de construcción y en la fase de mantenimiento. La contaminación ambiental, la deforestación, la erosión de los suelos, el agotamiento de la capa de ozono, el agotamiento de los combustibles fósiles y los riesgos para la salud humana, son consecuencias significativas del mal diseño y de la construcción de edificios que no tienen en cuenta el impacto medioambiental (Sev y Ezel, 2014).

Para alcanzar una buena optimización de los recursos, es necesario aplicar a la arquitectura nuevas tecnologías que mejoren los procesos actuales y desarrollen metodologías innovadoras. La nanotecnología se perfila como un camino adecuado para conseguir una arquitectura sostenible.

Una mejora de las propiedades mecánicas del hormigón mediante el empleo de nanocompuestos en su constitución, hace que con menor cantidad de hormigón, obtengamos las mismas prestaciones estructurales, por lo que conseguimos reducir las emisiones de CO_2 a la atmósfera con la fabricación de estos hormigones tecnológicos (Hanus y Harris, 2013).

Tradicionalmente el cromato y las composiciones a base de plomo, son los compuestos más comunes que se utilizan como inhibidores de la corrosión para sustratos metálicos. Estas sustancias se consideran tóxicas y ecológicamente peligrosas. La nanotecnología ofrece alternativas en nanocompuestos que forman una capa protectora sobre los sustratos, y a menudo forman complejos anticorrosivos con la matriz. Los xilanos, son elementos que pueden sustituir al cromo hexavalente y a los compuestos de plomo, ya que es respetuoso con el medio ambiente y tiene buenas propiedades anticorrosivas (Mathiazhagan et ál., 2011).

3.2.2 Mejora de las propiedades

- **Mejora de hormigones y cementos**. Tanto el hormigón como los morteros de cemento son materiales ampliamente utilizados en la construcción, pero es ahora con la nanotecnología cuando se comienzan a comprender los mecanismos a nivel nanoestructural, gracias al desarrollo de las nuevas técnicas experimentales.

Estos dos materiales se han prestado a la combinación con numerosos nanomateriales e incluso con bacterias, para determinar qué propiedades se verían modificadas y en qué medida (Ge y Gao, 2008).

La utilización de cenizas volantes en combinación con el hormigón, mejora su resistencia y, lo que es más importante para la sostenibilidad, reduce la necesidad de cemento. Sin embargo el proceso de curado se ralentiza provocando bajas resistencias iniciales, en comparación con el hormigón normal, que pueden llegar a ser un problema durante los procesos de desencofrado. La adición de nanopartículas de SiO_2 contribuye a mejorar la resistencia del hormigón en esta primera etapa, consiguiendo transformar la microestructura al reducir el número de poros y acelerar las reacciones de hidratación (Li, 2004).

La densificación derivada del nanosílice añadido al hormigón, sirve también, para controlar la degradación causada por la lixiviación del calcio en el agua, así como impedir el paso del agua y conseguir, con ello, una mayor durabilidad (Mann, 2006; Qing et ál., 2006; Porro et ál., 2015).

La molturación de alta energía del clinker ordinario del cemento portland y de la arena estándar, produce una disminución del tamaño de partícula con respecto al cemento convencional, modificando su micro/macro estructura, al disminuir la porosidad, acelerando el fraguado y aumentado su resistencia a compresión entre 3-6 veces más (Srivastava y Singh, 2011; García-Luna y Bernal, 2006).

La investigación de nanopartículas de hematita (Fe_2O_3), añadidas al hormigón, ha demostrado que aumentan la resistencia a compresión y a flexión, y ofrecen el beneficio de supervisar los niveles de estrés a través de la medición de la resistencia eléctrica, dentro de la matriz del hormigón, ya que esta cambia con el esfuerzo aplicado. Permitiendo una monitorización de los elementos estructurales sin sensores incorporados o conectados (Mann, 2006).

La nanomontmorillonita posee una alta relación de aspecto e interacción entre cadenas poliméricas y monocapas dispersas, por lo que ha sido ampliamente utilizado en el desarrollo de nuevos polímeros nanocompuestos reforzados, para mejorar sus propiedades mecánicas. Los resultados que ofrecen en combinación con morteros de cemento, muestran que con adiciones comprendidas entre 0,40-0,60% de nanomontmorillonita en peso, aumenta la resistencia a compresión en un 13,24%, diminuyendo además el coeficiente de permeabilidad en un 49,95% (Chang, 2007).

Se ha demostrado que la adición de nanoalúmina aumenta significativamente el módulo de elasticidad, pero tiene un efecto limitado en la resistencia a compresión (Li et ál., 2006; Sanchez y Sobolev, 2010; Nazari y Riahi, 2011).

Mediante la adición de microorganismos anaeróbicos termofílicos en diferentes concentraciones, se consiguen mejoras en la resistencia de los morteros gracias a las microprecipitaciones minerales generadas biológicamente (Ghosh et ál., 2005).

Se han creado microcápsulas introducidas dentro de la masa del hormigón, que cuando se rompen por la presencia de fisuras de las posibles tensiones, liberan por capilaridad un agente reparador en la región dañada. Este agente contacta con un catalizador embebido dentro de la matriz, provocando una polimerización del producto contenido en la microcápsulas, lo que provoca el sellado de la grieta (Yang et ál., 2011).

El hormigón autocompactante no necesita de vibrado para nivelarse y consolidarse, esto reduce significativamente la energía necesaria para construir estructuras de hormigón, al necesitar menos mano de obra y reducir el desgaste de materiales como el encofrado. El material se comporta como un fluido espeso autonivelante y autocompactante, gracias a los policarboxilatos, pero presentan bajas resistencias iniciales, por lo que el desencofrado puede llegar a ser peligroso.

Mediante el empleo de suspensiones de nanosílice, con tamaños de 3-150 nm de diámetro en hormigones autocompactantes, se facilita su trabajabilidad, formando un gel de silicato de calcio hidratado, estabilizando el hormigón y dando mayor resistencia una vez endurecido, por lo que su uso, permite la reducción de cemento (Bigley y Greenwood, 2003; Scrivener y Kirkpatrick, 2008; Nazari y Riahi, 2011).

Las nanopartículas de TiO_2, también se han combinado con los morteros de cemento y hormigones, consiguiendo mejoras en sus propiedades, aumento de resistencia a compresión, descomposición fotocatalítica de contaminantes orgánicos, acelerador del proceso de hidratación y actividad antibacteriana, y aportando un color blanco al conjunto (Cassar et ál., 2003; Srivastava y Singh, 2011; Jiménez-Relinque y Castellote, 2016).

Otros nanomateriales empleados en la mejora de estas propiedades, son los nanotubos de carbono, cuyo mayor problema se presenta en la formación de una red continua dentro de la matriz cementicia, de una forma homogéneamente dispersa. Para ello se usan disolventes que sean compatibles con el OPC (*ordinary Portland cement*), ya que algunos disolventes empleados en compuestos poliméricos, pueden tener efectos adversos sobre la matriz.

Las investigaciones realizadas, indican que las dispersiones con policarboxilato o en soluciones de ácido acrílico se pueden lograr con éxito para los nanotubos de carbono de pared múltiple (MWCNT, *multi wall carbon nanotubes*), mientras que los naftalenosulfanatos han tenido éxito con los nanotubos de pared simple.

También se ha conseguido una buena dispersión funcionalizando MWCNTs con ácido carboxílico. Existe otro método de dispersión mediante sonicación de OPC+MWCNTs en isopropanol[14] y luego permitir que el líquido se seque (Raki et ál., 2010).

Los nanotubos de carbono, también han sido investigados como elementos de control en la durabilidad y rendimiento de las estructuras, proporcionando información en tiempo real del posible daño del elemento portante, ya que con sólo medir el cambio de resistencia al paso de una corriente eléctrica por la estructura, se puede determinar el número de fisuras presentes (Saafi, 2009).

[14] O alcohol isopropílico. Se obtiene del tratamiento del propileno con ácido sulfúrico o mediante hidrólisis. Se utiliza como disolvente, en la fabricación de acetona y sus derivados, en la manufactura de glicerina y del acetato de isopropilo (Lewis, 2009).

• **Mejora de aceros.** El acero es un importante material de construcción y las propiedades de resistencia, resistencia a la corrosión y la capacidad de soldadura, son trascendentales a la hora del diseño constructivo. La nanotecnología se convierte en una herramienta fundamental para el desarrollo de estas propiedades.

Se han desarrollado aceros con bajo contenido en carbono, con una mayor resistencia a la corrosión y una mayor capacidad de soldadura, mediante la incorporación de nanopartículas de cobre en los límites de grano del acero. La adición de nanopartículas de cobre reduce la desigualdad superficial del acero, lo que limita los fallos estructurales por fatiga.

Los trabajos de investigación sobre nanopartículas de vanadio y molibdeno han demostrado que mejoran los problemas de fractura tardía asociados con pernos de alta resistencia, mejorando el comportamiento ante la fragilización del hidrógeno.

La adición de nanopartículas de magnesio y calcio hace que los granos de las zonas afectadas por el calor adyacente a las soldaduras sean más finos (aproximadamente un quinto del tamaño convencional), lo que conduce a un aumento de la resistencia en la zona de soldadura.

Sandvik Nanoflex TM es un nuevo acero inoxidable con una alta resistencia, una buena formabilidad y un buen acabado superficial, debido a la presencia de nanopartículas muy duras en la matriz de acero, desarrollado por Sandvik Nanoflex Materials Technology. Es adecuado para aplicaciones donde se requieren diseños ligeros y rápidos de ejecución.

MMFX2 es un acero modificado en su nanoestructura, producido por MMFX Steel Corp. Posee una microsetructura diferente al acero convencional, asemejándose a la madera contrachapada, lo que le proporciona una fuerza increíble, una ductilidad, dureza y resistencia a la corrosión (Mann, 2006).

• **Mejoras en la madera.** La nanotecnología también ofrece oportunidades a materiales como la madera, que poseen la gran cualidad de ser biodegradables después de su vida útil, tanto en la mejora de sus propiedades como en la capacidad de desarrollar productos nuevos.

Los elementos lignocelulósicos de los que se compone la madera son dos veces más fuertes que el acero. La nanotecnología ofrece una posibilidad de trabajar con ellos y crear dispositivos y materiales basados en estos materiales orgánicos, totalmente reciclables y biodegradables, sin ser agresivos con el medioambiente. Actualmente, sin embargo, la investigación en esta área parece muy limitada (Wegner et ál., 2005; Wegner y Jones, 2007).

Uno de los problemas que presentan los tableros de aglomerado y contrachapado son las emisiones de gases de formaldehído, esto supone un inconveniente por el impacto negativo que tiene frente a la salud humana. Estudios realizados en donde se añadían nanopartículas de SiO_2, Al_2O_3 o ZnO a la resina de ureaformaldehído, reducían considerablemente estas emisiones (Dudkin et ál., 2006; Candan y Akbulut, 2013).

- **Mejoras en el vidrio.** El vidrio es uno de los materiales utilizados en la construcción, que pese a su condición de material no estructural, entra a formar parte de cualquier tipo de solución arquitectónica como límite entre el interior y el exterior, de modo que es un elemento que controla la transmisión de temperatura y la luz al interior de los edificios, la nanotecnología ofrece posibilidades de mejora en el vidrio y nuevas alternativas. Son diversas las líneas que sigue la nanotecnología en el desarrollo de los vidrios, como superficies vidriadas que sean auto-limpiantes, obtener una mayor resistencia ante los efectos del fuego, vidrios termocrómicos, fotocrómicos, electrocrómicos, etc.

El TiO_2 ha sido ampliamente estudiado por su capacidad fotocatalítica, que permite descontaminar aquellas superficies sobre las que se aplica, también en el vidrio. Actualmente se continúa la investigación para optimizar esta propiedad, utilizando el TiO_2 en combinación con otras nanopartículas de óxidos metálicos como el SnO_2, WO_3, Fe_2O_3, ZnO, etc. (Shang et ál., 2004; Mann, 2006).

El vidrio de protección contra los incendios es otra aplicación de la nanotecnología, consiguiéndolo a través de una capa intercalada de nanopartículas de humo de sílice entre láminas de vidrio, convirtiéndose en un escudo de protección frente a la acción del calor (Srivastava y Singh, 2011).

La mayor parte del vidrio empleado en la construcción, se utiliza en la superficie exterior de los edificios, por lo que el control de la luz y del calor se convierte en un factor muy importante para la sostenibilidad. La investigación nanotecnológica centra su investigación siguiendo cuatro estrategias de intervención:

La primera sigue una estrategia pasiva mediante el recubrimiento de los vidrios exteriores con un film tecnológico reforzado con nanopartículas que permite filtrar las frecuencias indeseadas de la luz solar, reduciendo la ganancia de calor dentro del edificio.

La segunda estrategia consiste en controlar de una forma activa la temperatura que alcanza el vidrio permitiendo el control de la conductividad térmica mediante un efecto termocrómico, aumentando el aislamiento al calor sin perder una iluminación adecuada (Mann, 2006; Srivastava y Singh, 2011). Siendo las nanopartículas de VO_2 uno de los materiales más utilizados para este propósito (Mlyuka et ál., 2009; Li et ál., 2010).

La tercera estrategia, que es también activa, se realiza en el vidrio mediante un comportamiento fotocrómico con pequeñas adiciones de partículas, mediante una reducción fotoquímica de los iones metálicos disueltos en la matriz transformándose en átomos en su estado elemental, consiguiendo variaciones en la intensidad del color mediante el tamaño, la forma y la agregación de las nanopartículas. La plata se ha utilizado con ese propósito durante siglos (Broncano, 1994), pero también se ha utilizado el oro y el cobre (Stookey, 1949), recientes investigaciones permiten obtener resultados fotocrómicos tanto con un refuerzo del vidrio con material inorgánico como orgánico (Pardo et ál., 2011).

Finalmente, la cuarta estrategia, sigue el desarrollo de vidrios con revestimientos electrocrómicos que reaccionan a los cambios en el voltaje, aplicando un refuerzo de nanopartículas de óxido de tungsteno, volviéndose opaco (Mann, 2006; Srivastava y Singh, 2011).

- **Mejora en los polímeros.** La nanotecnología no es una novedad para la ciencia de los polímeros, ya que estudios previos antes de la era de la nanotecnología involucraban dimensiones de nanoescala, pero no se mencionaban como nanotecnología hasta hace poco. Así se tienen nanomateriales sobre los que se experimentaba como: mezclas de polímeros separados por fases que a menudo alcanzan dimensiones de nanoescala; partículas de miniemulsión que están por debajo de los 100 nm; fenómenos interfaciales en mezclas y compuestos que implican dimensiones nanoescalares; química sol-gel; la modificación del sílice colidal e incluso el refuerzo de fibra natural han sido investigados durante décadas. El interés reciente en los nanocompuestos basados en la matriz polimérica, ha supuesto interesantes observaciones sobre arcilla exfoliada y, estudios más recientes, con refuerzos de todo tipo (Paul y Robeson, 2008).

Las propiedades que ofrecen estos materiales compuestos son: aumento de la resistencia, propiedades de barrera, resistencia al fuego, propiedades eléctricas y electrónicas, etc.

Siendo un factor muy importante en el desarrollo de los polímeros nanotecnológicos la homogeneización del refuerzo nanométrico dentro de la matriz, siendo fundamental a la hora de poder evaluar las propiedades, llegando al extremo de que una mala homogeneización puede llegar a disminuir propiedades como la de su resistencia (Paul y Robeson, 2008).

Como en el caso del hormigón, se han realizado estudios de compuestos polímeros que se regeneran cuando estos se fisuran, mediante el empleo de nanocápsulas que se liberan tras la formación de una grieta y reaccionan con un catalizador presente en la matriz, polimerizando el agente curativo y uniendo la grieta (White et ál., 2001; Brown et ál., 2002).

- **Mejora de protección anticorrosiva** de elementos metálicos. El acero existente en estructuras de hormigón armado, se puede corroer por la acción de iones que penetran en la matriz del hormigón. Con la adición de nanopartículas de óxido (TiO_2, Al_2O_3, SiO_2, etc.), se puede reducir la permeabilidad del hormigón a los iones, aumentando la compacidad del hormigón y las propiedades mecánicas, tales como la resistencia a compresión, resistencia a flexión y resistencia a la abrasión (Hanus y Harris, 2013).

- **Mejora de los aislamientos convencionales**, mediante el empleo de sílice nanoporoso, que poseen una estructura interna reticulada de cadenas de SiO_2 con una gran cantidad de nanoporos llenos de aire, que suponen un 85-99,8% del volumen total del aerogel (Baetens et ál., 2011). Igualmente se ha empleado el humo de sílice en polvo, que posee una conductividad térmica de unos 20×10^{-3} W/mK en condiciones de temperatura y presión ambiente, gracias a una nanoestructura porosa, pero afectándole la humedad, por lo que es necesario envolver los paneles con una lámina de papel de aluminio hermético (Quénard y Sallée, 2005).

- **Mejora de los recubrimientos.** mediante la incorporación de nanopartículas. Son varias las estrategias que sigue la nanotecnología en los recubrimientos, desde aplicaciones anti-humedad, auto-limpieza (Quagliarini et ál., 2012), anti-grafiti, control térmico (Quénard y Sallée, 2005), anti-estática, protección UV, anti-reflejos, etc.

El primer producto comercial para combatir la humedad, fue una pintura de resina de silicona, mediante la cual las nanopartículas de silicio forman una superficie microestructurada sobre el sustrato a proteger (Kazemi et ál., 2016).

La empresa alemana BASF ha desarrollado un aerosol, que imita la superficie de las hojas de loto allí donde se aplica, esta aplicación presenta micro-rugosidades formadas por cristaloides de cera epicuticular (Ganesh et ál., 2011), por lo que consigue una ultrahidrofobicidad superficial, haciendo que el sustrato se vuelva repelente al agua, para ello emplea polímeros como polipropileno, polietileno y ceras, que a medida que se secan desarrollan una nanoestructura superficial que imita la superficie de las hojas de loto (Kazemi et ál., 2016).

Las nanopartículas cerámicas producidas por métodos de síntesis de forma estándar, como la ruta sol-gel o la hidrólisis a alta temperatura, retienen en sus superficies grupos funcionales activos que se pueden hacer que reaccionen con otros elementos, lo que permite extraer partículas indeseadas. La tecnología anti-grafiti sigue este principio, basándose en disoluciones de nanosílice que reaccionan con la pintura, adhiriéndose, lo que permite su limpieza posterior fácilmente (Castaño y Rodríguez, 2004).

Se han desarrollado materiales para conseguir propiedades antibacterianas, sobre recubrimientos de papel, mediante la adición de nanopartículas de plata. La actividad antibacteriana se da tanto para bacterias Gram positivas como para Gram negativas (Lee et ál., 2003).

Algunas pinturas son utilizadas nanotecnológicamente como recubrimientos aislantes, mediante la adición de células, poros y partículas de tamaño nano-métrico, consiguiendo disminuir la conducción térmica.

También se está investigando sobre pinturas reforzadas con nano-partículas, para mejorar su comportamiento ante el fuego y contra la corrosión del sustrato que protegen, evitando el paso del agua.

El TiO_2 se emplea como recubrimiento en superficies de vidrio y hormigón, para favorecer su efecto descontaminante a través de una reacción fotocatalítica. (Rana et ál., 2009; Bengtsson y Castellote, 2010; Srivastava y Singh, 2011; Pacheco-Torgal y Jalali, 2011; Jiménez-Relinque y Castellote; 2016).

Además de las soluciones externas en arquitectura textil, muchos de los revestimientos interiores de los edificios utilizan tejidos como una decoración de los paramentos. La nanotecnología desarrolla tejidos antibacterianos mediante baños de las fibras en soluciones de nanopartículas de plata, que son altamente activas contra las bacterias (Lee et ál., 2003). El equipo de Perelshtein et ál., utiliza las nanopartículas de plata sintetizadas y depositadas en diferentes tipos de tejidos, usando irradiación ultrasónica, demostrando tener una fuerte adherencia a los tejidos y una actividad antibacteriana contra los cultivos de bacteria Escherichia coli (gramnegativa) y Staphylococcus aureus (grampositiva) (Perelshtein et ál., 2008).

- **Microdispositivos en la construcción**. Donde la nanotecnología ha conseguido mayores avances y ha sacado mayor número de productos al mercado, es en el área de los dispositivos eléctricos. Los dispositivos micro/nanoeléctricos han sido desarrollados y utilizados en la construcción para monitorizar y/o controlar las condiciones ambientales de los productos y el rendimiento de los materiales, además de sus estructuras, mediante su adición durante el proceso de construcción.

El agregado inteligente, es un dispositivo multifuncional de base piezocerámica, que determina parámetros como la humedad, la temperatura, la posible corrosión, la presencia de fisuras y la evolución de las tensiones, transformándolos en señales eléctricas (Song et ál., 2008; Rana et ál., 2009).

El hormigón es sensible al ataque de la humedad, los cambios bruscos en la temperatura, el CO_2 y los iones cloruro, cada uno de estos factores termina provocando la corrosión de las barras de acero. Se han creado y diseñado nanosensores resistentes al ambiente corrosivo del hormigón y a las tensiones que se producen, para poder monitorizar las variables dentro del propio hormigón (Chen y Chung, 1996; Saafi y Romine, 2005; Norris et ál., 2008).

La utilización de la energía solar en la arquitectura es uno de los principales enfoques para conseguir una edificación sostenible. La nanotecnología pretende optimizar y abaratar los dispositivos actuales. Se ha desarrollado una tinta nanocristalina de silicio que podría hacer paneles solares flexibles más baratos que las soluciones actuales, además de ser muy versátiles para el diseño (Sev y Ezel, 2014).

3.3 EN RELACIÓN CON LA NANOTECNOLOGÍA EN LOS RECUBRIMIENTOS: LA PINTURA

La pintura es un material compuesto, generalmente con una formulación bastante compleja, cuyos elementos cumplen con una función específica. Pero el conjunto, el revestimiento, ofrece a la superficie de un material propiedades, que pueden ser simplemente decorativas o funcionales, o una mezcla de ambas. Ejemplos típicos de estas aplicaciones funcionales son: la auto-limpieza, facilidad en la limpieza (anti-grafiti), antibacteriana, anticorrosión, etc., pero deben cumplir también con unos requisitos adicionales como la protección medioambiental, la resistencia a la abrasión y la resistencia a los efectos atmosféricos.

La nanotecnología ofrece la posibilidad de controlar la composición y la estructura, pero también permite controlar el espesor del recubrimiento. Con la técnica de crecimiento epitaxial mediante haces moleculares, denominada MBE (*molecular beam epitaxy*), se pueden formar estructuras bidimensionales de diferentes espesores, pudiendo llegar a depositar capas de un solo átomo de espesor (Serena, 2010).

El objetivo de la nanotecnología aplicadas a los recubrimientos, y a la pintura en concreto, es mejorar sus propiedades a través de dos enfoques: mediante la mejora de los recubrimientos existentes incluyendo la incorporación de nanocompuestos y mediante la formación de nuevas estructuras durante el proceso de recubrimiento (Baer et ál., 2003).

Para ello actúa fundamentalmente sobre la reactividad de las envolventes, su capacidad para evitar la corrosión, su resistencia y su durabilidad.

3.3.1 Reactividad

Al convertirse el revestimiento en un sistema de capas múltiples, que se superponen sobre el sustrato, las interacciones entre las distintas capas y la relación principal entre primera capa y sustrato, alcanza una gran importancia, y como al tener los nanomateriales una mayor área superficial, cuando los comparamos con el mismo material a escala macroscópica, hace que sean más reactivos, ya que tiene una mayor superficie de actuación.

Con la adición de nanocompuestos se puede acelerar los procesos químicos, optimizando los reactores catalíticos.

La utilización de estos procesos catalíticos, con el objetivo de generar superficies auto-limpiantes, se está estudiando con profusión en Italia, para aplicarlo en el patrimonio histórico de piedra de las ciudades, para ello se ha experimentado con una solución de TiO_2 aplicado sobre travertino, dando buenos resultados iniciales, aunque modifica algo el color y el brillo de la superficie (Quagliarini et ál., 2012).

Otro aspecto de la aplicación de la nanotecnología en las pinturas, está en el campo de la lucha contra las bacterias y las esporas, creando pinturas con una actividad antibacteriana. Las partículas de TiO_2 y la luz, pueden ser utilizadas para la destrucción fotocatalítica de bacterias (Akhavan y Ghaderi, 2009).

La aplicación de nanopartículas de plata en pinturas alquídicas, ha demostrado tener excelentes propiedades bactericidas en la eliminación de patógenos Gram positivos (*Staphylococcus aureus*) y Gram negativos (*Escherichia coli*), siendo las nanopartículas de plata el principal agente bactericida en las pinturas que comercialmente se venden como antibacterianas (Kumar et ál., 2008).

La combinación de enzimas, como la lacasa[15] y la cloroperoxidasa[16], con nanotubos de carbono de pared múltiple y pinturas, proporciona recubrimientos biocatalíticos, con una alta actividad bactericida, superior al 98%, y también esporicida (Grover et ál., 2012). El MgO ha resultado ser muy efectivo contra las esporas en suspensiones acuosas (Baer et ál., 2003) y contra bacterias como *Bacillus subtilis* y *Staphylococcus aureus*, mostrando una eficacia que crecía según disminuían el tamaño de las partículas, incluso sin necesidad de irradiación (Huang et ál., 2005).

Existen muchas pinturas con propiedades antibacterianas, que se prolongan de forma activa en el tiempo, actuando de forma progresiva y lenta para no ser perjudiciales a los usuarios. La nanotecnología está propiciando la aparición de nuevas pinturas que mejoren estas propiedades, ya que las nanopartículas tienen la ventaja de una mayor adherencia a la matriz del revestimiento, y la amenaza de lixiviación en el ambiente es más baja, por lo que disminuimos el riesgo ecológico. Pero hasta este momento no existen estudios que garanticen estos comportamientos en pinturas al exterior, ni en efectividad ni en tiempo (Kaiser, 2013).

[15] Enzima que se encuentra en el látex del árbol de la laca, en las patatas, remolacha azucarera, manzanas, coles y otras plantas (Lewis, 2009).

[16] O cloruro peroxidasa (CPO), enzima que cataliza la formación de enlaces estables C-Cl (Lewis, 2009).

Se están desarrollando nanocompuestos empleados en evitar la contaminación biológica en estructuras marinas, mediante el uso de pinturas dopadas con dihidrouridina[17], intentando abandonar los actuales métodos que son tóxicos (Melander et ál., 2009).

Los gases emitidos durante un incendio son tóxicos, y muchos de estos gases provienen de las propias protecciones ignífugas de los materiales, por lo que encontrar sustitutos a los epoxis y a los acrilatos podría salvar vidas. Actualmente se está estudiando la posibilidad de producir recubrimientos de superficies con nanopartículas de óxido de aluminio o de sílice que son retardantes de llama. El problema que plantean es que se necesita alcanzar los 100°C para su aplicación por lo que sólo se puede aplicar sobre materiales estructurales y no sobre otro tipo de acabados.

Otro enfoque de esta misma investigación, está desarrollando la posibilidad de crear aditivos en los barnices de los acabados, que actúan como una espuma de carbono (elastómeros cerámicos) en presencia de una llama, que aísla al material sobre el que está aplicado (Pennisi, 2005).

3.3.2 Corrosión

Las pinturas antioxidantes se aplican sobre el sustrato para impedir la corrosión, quedando el poder anti-corrosivo del revestimiento bajo la influencia de varios factores: adhesión al sustrato, espesor, permeabilidad y la naturaleza propia del revestimiento.

Existen nanocompuestos que tienen estructura laminar o de placas y se introducen en la matriz, aumentando la longitud de los recorridos de difusión para las especies corrosivas. La orientación de estos nanocompuestos en el recubrimiento debe ser paralela a la superficie y debe ser altamente compatible con la matriz (Mathiazhagan et ál., 2011).

Las nanoestructuras favorecen la oxidación selectiva, creando una cobertura al sustrato, si con las técnicas adecuadas se consigue que la graduación de los granos que forman la envolvente, sea correcta, se logrará una protección adecuada. El dopado de estos materiales con polímeros confiere al resultado, elasticidad y resistencia al paso de agua.

Las propiedades de los electrodepósitos nanoestructurados, tales como la dureza, la resistencia al desgaste y la resistividad eléctrica, dependerán en gran medida del tamaño de grano.

[17] Nucleósido (molécula monomérica orgánica) poco frecuente, que contiene como base el 5,6-dihidrouracilo (base nitrogenada) (Lewis, 2009).

Son numerosas las investigaciones que han determinado que una aleación adecuada, ha mejorado en mucho, la resistencia a la corrosión. Así la aleación nanocristalina de Fe32-Ni36-Cr14-P12-B6 mejoró su resistencia a la de su homólogo amorfo. Otra aleación es la Fe72-Si10-B15-Cr3, que dio buenos resultados en su resistencia a la corrosión.

Son también muy numerosos los estudios realizados con materiales cerámicos, para evitar la corrosión del sustrato a proteger, ya que estos materiales poseen unas buenas propiedades térmicas, eléctricas, resistencia a la oxidación, resistencia a la erosión y al desgaste, en entornos de altas temperaturas. Se utilizan como materiales cerámicos nanopartículas de diamante, así como compuestos químicos utilizados para recubrimientos duros (SiC, ZrO_2,y Al_2O_3), con tamaños de partículas en torno a los 4-300 nm. Otros materiales cerámicos se usan en forma de coloides, como el grafito; el sílice de tamaño nanométrico ha demostrado ser una alternativa al tóxico cromato; y las nanopartículas de TiO_2 se han desarrollado como nancompuestos inhibidores de la corrosión y/o como recubrimientos hidrófobos, por lo que funcionan excelentemente en ambientes húmedos (Saji y Thomas, 2007).

3.3.3 Resistencia y durabilidad

La necesidad de utilizar materiales que tengan un recubrimiento con unas mejores propiedades mecánicas, se ha solucionado por parte de la nanotecnología, creando recubrimientos compuestos, o lo que es lo mismo, añadiendo a dichas envolventes nanomateriales de elevada dureza y/o bajo coeficiente de fricción, con lo que conseguimos aumentar su resistencia al desgaste, al reducir el coeficiente de fricción total de la superficie, con lo que las temperaturas de trabajo se reducen y con ello se limitan los procesos de degradado de la cobertura.

La restauración y la conservación del patrimonio cultural, es un campo donde se han estudiado diversas aplicaciones para la mejora y durabilidad de las pinturas, con el objeto casi exclusivo de aplicarlo en obras de arte, debido al alto coste que suponen estas técnicas.

Existe una investigación de la Universidad de Florencia, donde aplican nanopartículas de calcio, hidróxido de magnesio y carbonato, para este fin. Los recubrimientos se ven afectados por el efecto de las nanopartículas en sus propiedades ópticas, eléctricas, cambios en la reactividad superficial y en las propiedades mecánicas. Las ventajas que ofrecen este tipo de materiales, además de la mejora de las propiedades, es su sintetización a bajas temperaturas, consiguen una superplasticidad y una mayor difusividad. Dicha experimentación se ha aplicado en murales de pintura a la cal, donde existían descamaciones y pulverización de la superficie pintada, obteniéndose resultados excelentes (Baglioni et ál., 2006).

La utilización de soluciones de sílice de 3-150 nm de diámetro en hormigones autocompactantes, facilitan su trabajabilidad, formando un gel de silicato de calcio hidratado, estabilizando el hormigón y dotándole de mayor resistencia, una vez endurecido. Lo que permite reducir el uso de cemento (Bigley y Greenwood, 2003).

Otro estudio desarrolla la incorporación de nano-SiO_2 en el hormigón, observándose mejorías en los resultados de la resistencia a corto y largo plazo, debido a la mejora en la distribución del tamaño de los poros y por tanto conseguir estructuras más compactas (Li, 2004).

Con la colaboración de los polímeros, se da otro valor añadido a los materiales nanotecnológicos compuestos, que es la flexibilidad y la posibilidad de obtener superficies hidrofóbicas. En la Universidad de Bucarest, se han realizado estudios para la elección de dispersiones de polímeros en la composición de una pintura para exteriores con el fin de mejorar su calidad con respecto al comportamiento ante los agentes atmosféricos. Esta mejora se consigue con la distribución homogénea de partículas inorgánicas en un aglutinante orgánico (Dumitru y Jitaru, 2011).

3.3.4 Dispositivos electrónicos

La nanotecnología aplicada a las pinturas, trata continuamente de revolucionar las posibilidades que se conocían y crear otras nuevas que eran impensables hace pocos años.

Son varios los estudios que tratan de desarrollar pinturas para mejorar la eficiencia de las células fotoeléctricas (Genovese et ál., 2011) y blindajes electromagnéticos (Azim et ál., 2006).

En la Universidad de Nueva Gales del Sur (Sidney, Australia) están desarrollando una pintura, en cuya composición entra el TiO_2-rutilo como pigmento y aceite, o látex, como ligante. Esta pintura actúa como un reflector en los dispositivos de los paneles solares aplicada en la superficie posterior del sustrato de silicio, lo que aumenta la densidad de corriente, superando a otros reflectores como el aluminio (Berger et ál., 2007).

Se están creando pinturas que permiten el paso de la conductividad eléctrica, mediante la adición en su composición de nanotubos de carbono de multipared, demostrándose que en proporciones adecuadas (0,5-3% en peso) y homogéneamente repartidas en la matriz polimérica de la pintura, se consiguen obtener conductividad eléctrica en su superficie, lo que abre las puertas a aplicaciones antiestáticas e incluso de apantallamiento electromagnético (Gutiérrez Somavilla et ál., 2014). También se ha reforzado una pintura de poliuretano termoplástico (TPU[18]) con un compuesto híbrido de nanotubos de carbono y nanopartículas de hercinita[19], obteniéndose una significativa mejora del coeficiente de desgaste (dos ordenes de magnitud) y una conductividad eléctrica de $0,8 \cdot 10^{-6}$ S/m para una adición del 0,5% en peso del compuesto híbrido, permitiendo con ello aplicaciones de blindaje electrostático (Morales et ál., 2015).

[18] Del inglés, *thermoplastic polyureth*ane.

[19] Mineral del grupo de la espinela, cristal octaédrico de color negro, $(Al_2O)_2(Fe,Mg)$ (Barceló, 1976).

3.4 EN RELACIÓN CON LA NANOTECNOLOGÍA: EL GRAFENO

3.4.1 Grafeno

Por ser este el objetivo principal de la tesis, se tratará específicamente en su propio capítulo.

3.4.2 Grafeno como recubrimiento

La nanotecnología intenta aprovechar todas las oportunidades que los nuevos materiales sintetizados van ofreciendo, de esta manera el grafeno, con sus propiedades, favorece numerosos frentes en la investigación.

El grafeno ha demostrado ser un buen elemento nanotecnológico en el empleo de la mejora de distintos dispositivos: aumentando la resistencia química del material recubierto, siendo impermeable a los gases, alta capacidad de adsorción, posee propiedades antibacterianas, aumento de la resistencia mecánica, lubricidad y estabilidad térmica.

Los revestimientos metálicos de cromo hexavalente y del tributilestaño[20], utilizados para evitar las incrustaciones submarinas, están asociados con un impacto ambiental negativo (propiedades cancerígenas y biocidas). Otros constituyentes de revestimientos como el cadmio, el cobalto y el cobre, han sido puestos en duda como tóxicos del ecosistema. Por lo que un objetivo clave en la industria de los recubrimientos, es la de encontrar sustitutos ecológicamente viables (Nine, 2015). El grafeno es un nanomaterial que presenta esta posibilidad. Las propiedades intrínsecas del grafeno le hacen ser un nanomaterial extraordinario en distintas vías de aplicación sobre recubrimientos.

[20] Sólido blanco cristalino que se obtiene por reacción del acetato sódico con cloruro de tributilestaño. Es un material tóxico con propiedades fungicidas y bactericidas (Lewis, 2009).

3.4.3 Grafeno como revestimiento en aplicaciones electrónicas

Las propiedades eléctricas del grafeno, facilitan la posibilidad de nuevas aplicaciones tecnológicas. Puede ser empleado como revestimiento conductor transparente, para su uso como panel táctil sobre un sustrato de cobre, mediante deposición de grandes áreas de grafeno utilizando microondas de plasma por CVD (*chemical vapor deposition*[21]), en presencia de metano e hidrógeno, por debajo de 380°C (Yamada et ál., 2013). También se han obtenido recubrimientos, mediante pulverización de óxido de grafeno (GO, *graphene oxide*), en dispersiones de hidrazina[22], obteniéndose una morfología superficial uniforme, en torno a 1 nm (Pham et ál., 2010).

Las investigaciones desarrolladas en la Universidad de Nankai (China), consiguen obtener un material compuesto de grafeno funcionalizadon dentro de una matriz epoxi, consiguiendo una envolvente protectora a la radiación electromagnética (Liang et ál., 2009).

Se han hecho pruebas con GO, obtenido por el método Hummer modificado, mezclado con monohidrato de hidrazina sobre un sustrato de cuarzo, dando muy buenos resultados, sin embargo, el tiempo de estabilización de la suspensión GO-hidrazina es de un par de semanas, por lo que aún no tiene aplicación comercial (Tong et ál., 2014).

En la Universidad de Oxford, se han realizado prototipos de placas solares compuestas por nanocompuestos de grafeno y nanopartículas de TiO_2, necesitándose una temperatura menor a la normal durante el procesado, 150°C frente a los 500°C que son necesarios habitualmente, obteniendo un rendimiento superior a las placas normales en un 15,6% (Wang et ál., 2014).

3.4.4 Grafeno como inhibidor de la corrosión

Con la nuevas tecnologías, se pretende encontrar soluciones alternativas al empleo de cromatos como elementos anti-corrosivo, ya que estos son tóxicos y perjudiciales para el medio ambiente (Krishnamoorthy, 2014). Al ser la lámina de grafeno impermeable a cualquier gas y altamente inerte, le hace ser una barrera muy efectiva contra la oxidación de un sustrato (Novoselov et ál., 2012).

[21] Ver apartado 4.5.1.1 de la presente tesis.

[22] Líquido incoloro o sólido cristalino blanco. Es muy soluble en agua y soluble en etanol, (N_2H_4) (Oxford-Complutense, 1999).

Las películas de grafeno poseen la capacidad de crecer sobre sustratos metálicos compatibles, mediante el proceso CVD, protegiéndolas de los efectos de la oxidación, incluso a temperaturas superiores a 200°C. La adición de una capa protectora, cambia las dimensiones del metal debido al espesor finito de la capa, cambia el aspecto exterior y las propiedades ópticas de la superficie metálica.

Otro proceso que es más rápido que el anterior, es hacer depositar una lámina de grafeno sobre el sustrato metálico, mediante electroforesis, controlando el espesor de la capa creada y es escalable, lo que permite su realización para grandes producciones (Lih et ál., 2012).

La estructura del grafeno crea una barrera impermeable sobre el sustrato en que se deposita, le dota de una estabilidad térmica y química excepcional, además, al ser ópticamente transparente, con una absorción de un 2,3% de la luz por capa en longitudes de ondas visibles, no afecta al aspecto exterior de la superficie y aumenta mínimamente el grosor del sustrato metálico en 0,34 nm por cada capa de grafeno. Lo que le hace ser un material único como envolvente protectora frente a la corrosión (Chen et ál., 2011).

Como las láminas de grafeno son de espesor monoatómico, se convierten en el inhibidor de la corrosión más delgado que existe. Se han experimentado con la posibilidad de proteger sustrato de cobre y níquel, mediante una lámina de grafeno o mediante la transferencia de múltiples capas de grafeno sobre ellos. Los datos obtenidos indican que los sustratos sometidos a un tratamiento de grafeno sobre cobre se corroen siete veces más lento que si estuvieran desnudos y veinte más lento en el caso del níquel (Prasai et ál., 2012).

Los defectos que presentan estas láminas, son las que utiliza el oxígeno para llegar a la superficie del sustrato atacándolo, pero esto se ataja empleando un revestimiento multicapa (Topsakal et ál., 2012). Se han realizado estudios de nanocompuestos de óxido de grafeno con polietileno, donde se ha demostrado su eficacia como protector, aunque dieron problemas con el vapor de agua.

El fluoruro de grafeno se comportó hidrofóbicamente ante el vapor de agua, mejorando la inhibición de la corrosión además de ser un recubrimiento transparente (Zhang et ál., 2013). El óxido de grafeno reducido, obtenido mediante el empleo de ácido yodhídrico y ascórbico para su reducción, ha resultado ser altamente impermeable a todos los gases, líquidos y productos químicos agresivos, incluyendo ácido fluorhídrico (Su et ál., 2014).

3.4.5 Grafeno como revestimiento detector y absorbente

La propiedad que tienen las láminas de grafeno de facilitar la adsorción de gases, es debida a su estructura electrónica, con una alta concentración de portadores de carga.

El objetivo principal de cualquier dispositivo de detección es alcanzar el máximo nivel de sensibilidad. En el caso de detectores químicos, estaríamos hablando de reaccionar frente a un átomo o una molécula. Hasta ahora esto era teóricamente posible, pero imposible de alcanzar en la realidad. La razón fundamental que impedía esta sensibilidad eran las fluctuaciones debidas a cambios térmicos. El grafeno es capaz de detectar cuando una molécula de gas se une o se separa de su superficie, debido a los cambios producidos en su conductividad eléctrica, lo que lo hace ser un detector excepcionalmente prometedor (Schedin et ál., 2007).

A partir de un sustrato de melanina y aplicando el grafeno por inmersión, se obtiene una superficie adsorbente, superhidrofóbica y superoleofílica (Tong et ál., 2014). También se ha utilizado GO sobre cristales de cuarzo para la localización de humedad, mostrando una excelente propiedad de detección (Yao et ál., 2011).

Son numerosas las investigaciones que están desarrollando la posibilidad del filtrado de gases empleando grafeno, mediante la realización de poros nanométricos (de diámetro < 1 nm) bien definidos en láminas de espesor nanométrico, lo que permitiría una permeabilidad molecular controlada a través de láminas de óxido de grafeno. Se han conseguido separar con éxito mezcla de gases como H_2/CO_2 y H_2/N_2, lo que podría traducirse en la creación de dispositivos purificadores de aire (Li et ál., 2013; Joshi et ál., 2014).

3.4.6 Grafeno como potenciador de la resistencia física y química

El grafeno se ha experimentado en combinación con otros muchos materiales para determinar qué propiedades se ven afectadas. Desde materiales cerámicos[23], poliméricos e incluso otras alotropías de carbono. El enfoque de "mezclar y combinar", ha permitido que la ingeniería de los plásticos utilice una tremenda variedad de combinaciones, siendo la última incorporación la del grafeno (Kim et ál., 2010).

[23] (Watcharotone et ál., 2007; Cho et ál., 2009; Walker et ál., 2011; Liu et ál., 2013; Porwal et ál., 2013) investigaciones desarrolladas en nuevas líneas de investigación en el cap. 12 de la presente tesis.

La magnitud de mejora viene marcada por la homogeneización conseguida dentro de la matriz (Kuilla et ál., 2010) y se sabe que a medida que el grafeno tiene defectos disminuyen sus propiedades, pero son precisamente estos defectos los que aportan puntos reactivos sobre la superficies de las láminas que ayudan al anclaje de otras sustancias, como los polímeros (Mukhopadhyay y Gupta, 2011).

Se ha estudiado la adición de GO en una matriz de PMMA[24], obteniendo un nanocompuesto soluble en cloroformo, obteniéndose mejoras en el alargamiento en la rotura, lo que se traduce en un material mucho más dúctil y por lo tanto más resistente (Gonçalves et ál., 2010).

En el Departamento de Ingeniería Mecánica del *Trinity Center of Bioengineering* de Bublín, han empleado pequeños porcentajes de refuerzo de GO en polímeros como PLLA[25], PCL[26], PS[27] o HDPE[28], obteniendo mejoras en sus propiedades mecánicas (Wan y Chen, 2011).

Investigaciones en la Universidad Tecnológica de Nanyang, en Singapur, han demostrado que el grafeno funcionalizado con imidazol[29], a partir del óxido de grafeno, y combinado con resina epoxi, mejora la resistencia a tracción y el módulo de Young del nanocompuesto en un 97% y un 12% respectivamente, con sólo un 0,4% en peso del grafeno funcionalizado (Liu et ál., 2012).

Dentro de una matriz de PUA[30] se han conseguido mejoras del 73% en la resistencia a tracción con una adición de 1% en peso de GO (Yu et ál., 2012).

En el *Trinity College* de Dublín se ha preparado un compuesto de acetato de polivinilo (PVA, *polyvinyil acetate*) reforzado con una solución de grafeno exfoliado, donde se consigue aumentar en un 50% la rigidez y un aumento de un 100% en la resistencia a tracción, con una adición de un 0,1% en volumen de grafeno, en comparación con el mismo material sin reforzar (Khan et ál., 2013).

[24] Polimetacrilato de metilo, del inglés *poly (methyl methacrylate).*
[25] Ácido poliláctico, del inglés *polylactic acid*.
[26] Policaprolactona, del inglés *polycaprolactone*.
[27] Poliestireno, del inglés *polyestyrene*.
[28] Polietileno de alta densidad, del inglés *high density polyethylene*.
[29] Compuesto cíclico de dos átomos de nitrógeno, llamado también glioxalina (Lewis, 2009).
[30] Acrilato de poliuretano, del inglés *polyurethane acrylate*.

El poliuretano es un material que tiene buena resistencia a tracción, resistencia química y resistencia a la intemperie, buena procesabilidad y buenas propiedades mecánicas. Pero hay tres factores críticos que lo afectan de una forma directa: rayos ultravioleta, agua y oxígeno. Estos factores lo degradan cuando se expone a ellos, causando: pérdida de brillo, amarilleamiento del color, formación de ampollas, grietas, etc. El grafeno utilizado como aditivo cobertor sobre polímeros como el poliuretano, va absorber la mayor parte de la luz incidente y evita su degradación, además proporciona hidrofobicidad en la superficie (Nuraje et ál., 2013).

También se ha estudiado la posibilidad de realizar nanocompuestos con resina epoxi, añadiendo nanoláminas de grafeno funcionalizado, obteniendo buenos resultados mecánicos, al mejorar el módulo de Young y la resistencia a tracción de las muestras, utilizando pequeños porcentajes en peso, ya que necesita tan sólo un 0,1% en peso de nanoláminas para obtener una notable mejoría (Rafiee et ál., 2010; Martín-Gallego et ál., 2011; Bortz et ál., 2011; Wajid et ál., 2013; Gogoi et ál., 2015).

Los materiales ligeros y de alta compresibilidad y resiliencia sometidos a repetidos ciclos de tensión, se pueden utilizar en numerosas aplicaciones. La experimentación realizada con nanotubos de carbono en forma de espumas y aerogeles, daban muy buenos resultados en los primeros ciclos, pero al final terminaban por colapsarse. Al aplicar grafeno, de entre 1 a 5 capas de nanoplacas, sobre los nanotubos de carbono, se consigue transformar en un material superelástico, no afectando el revestimiento creado a la integridad estructural de los nanotubos, ni a su compresibilidad, ni a su porosidad (Kim et ál., 2012).

Se ha estudiado el grafeno, bajo la forma de GO, en compuestos de base cemento, mejorando las propiedades mecánicas. Para ello se ha utilizado un superplastificante de policarboxilato[31], que permite una correcta dispersión del GO dentro de la matriz cementosa, factor fundamental para obtener resultados homogéneos. La mejora de la resistencia mecánica obtenida se consigue para un 1,5% de GO en peso, optimizando la resistencia a tracción en un 48% (Babak et ál., 2014).

El óxido de grafeno aplicado en una matriz de cemento, aumenta su resistencia haciendo disminuir el número de poros, consiguiendo disminuciones de entre 32,6-28,2%, proporcionando un producto compacto y duradero, además de proteger las armaduras, al dificultar la difusión del oxígeno (Duan, 2012).

[31] Se basan en copolímeros del ácido acrílico y ésteres de estos ácidos. Empleados en los hormigones autocompactables, ya que modifican la trabajabilidad del hormigón (Lewis, 2009).

Otros estudios sobre el empleo de GO en materiales compuestos también han demostrado su compatibilidad (Lv et ál., 2013; Chuah et ál., 2014; Gong et ál., 2014; Pan et ál., 2015)[32].

3.4.7 Grafeno como potenciador fotocatalítico

El TiO_2 es el elemento fotocatalítico más estable termodinámicamente. Tiene un alto poder de oxidación, bajo costo y es relativamente no tóxico. Es un material que presenta polimorfismo, ya que se puede presentarse en tres fases diferentes: anatasa (estructura octaédrica), rutilo (estructura tetragonal) y brookita (estructura ortorrómbica). Las cuales, aunque tienen la misma composición química, poseen diferentes propiedades físicas. Siendo la fase rutilo la única que es estable, mientras que las fases anatasa y brookita son metaestables, transformándose a rutilo por calentamiento.

Hay dos factores que limitan al TiO_2 como elemento fotocatalítico:

- La rápida recombinación del electrón con el hueco, esto hace que sea baja su eficiencia, al no dar tiempo a adsorber la polución.
- Sólo actúa con UV y no con todo el rango de la luz visible, lo que supone sólo un 5%.

Al combinarlo con el grafeno se pretende mejorar estos aspectos. Incrementando la adsorción de polución, facilitar el transporte de carga y la separación, y aumentar el rango de excitación (Tan et ál., 2012). También se estudia la posibilidad de tratar aguas contaminadas con productos farmacéuticos como la difenhidramina y el naranja de metilo, utilizando un compuesto de óxido de grafeno reducido y TiO_2, aprovechando el efecto que resulta de la acción combinada de este compuesto con la luz visible y la luz UV (Pastrana-Martínez et ál., 2012).

Experimentos con plaquetas de GO, obtenidas por exfoliación química, se depositaron sobre TiO_2, en forma de láminas delgadas de anatasa a 400°C, dieron resultados superiores en 7,5 veces al TiO_2 desnudo, focalizándose el efecto fotocatalizador en la degradación de bacterias *Escherichia coli* en una solución acuosa (Akhavan y Ghaderi, 2009).

[32] Estas investigaciones están desarrolladas como futuras líneas de investigación en el cap. 12, de la presente tesis.

3.5 EN RELACIÓN CON EL GRAFENO COMO ADITIVO EN PINTURAS

Es poca la documentación específica existente de la actuación del grafeno aplicado en pinturas, a pesar de eso, existen algunos artículos que basan su experimentación en el dopado de pinturas con grafeno, con objetivos distintos al de la construcción.

Las investigaciones en el mundo de los nanocompuestos poliméricos, abre una puerta a su aplicación en pinturas, por contener un gran número de estas, aglutinantes y disolventes de naturaleza polimérica.

Los nanocompuestos poliméricos se caracterizan por tener una dispersión homogénea de partículas nanométricas, obteniéndose mejoras en las propiedades mecánicas y térmicas, respecto a los materiales puros. Los nanocompuestos que se han venido utilizando para mejorar los polímeros son: nanocerámicas, nanopartículas metálicas y materiales cuya composición principal era el carbono.

Con la aparición del grafeno, se han desarrollado materiales compuestos cuya matriz es polimérica a la que se dopa con grafeno, teniendo especial cuidado en crear una organización morfológicamente adecuada y de fácil procesabilidad, para ello se usan tensioactivos y polielectrolitos. El resultado que ofrecen estos nuevos nanocompuestos, supone la mejora de propiedades como: conductividad eléctrica, propiedades mecánicas, estabilidad térmica, protección ante el fuego y propiedades de tipo barrera, que van a servir para abrir posibilidades a nuevos dispositivos (Martínez y Salavagione, 2011).

Se ha experimentado con GO en tintas, para obtener una alta conductividad eléctrica (Giardi et ál., 2013), para su aplicación impresa en numerosos tipos de sustratos como: papel, PET (*polyethylene terephtalate*) y PI (*polyimide*), incluso que soporten numerosos ciclos de flexión (Huang et ál., 2011).

En la Universidad de Illinois (Chicago) se ha desarrollado una investigación, que contempla el dopar una emulsión acrílica con grafeno multicapa, con el objeto de obtener una pintura con una alta conductividad, para una vez aplicada sobre un sustrato, obtener un material compuesto aplicable en tecnologías como: fotodiodos, pantallas flexibles, tejidos inteligentes, etc. Se basa en utilizar una emulsión acrílica que contiene ftalocianina[33] de cobre clorada, modificando el grafeno multicapa, obteniendo una pintura que aplicada sobre papel, provoca que la superficie de este, tenga una muy buena conductividad , mostrando un comportamiento estable y gran adherencia de la pintura al sustrato de papel (Mates et ál., 2015).

[33] Cualquiera de un grupo de benzoporfirinas que tienen un fuerte poder de pigmentación. Forman una familia de colorantes, usada como pigmento en pinturas (Lewis, 2009).

El equipo dirigido por Krishnamoorthy, en la Universidad Nacional de Corea del Sur, está investigando las distintas posibilidades que ofrece el grafeno, entre otras, realizan un estudio desarrollando nanopinturas con la incorporación de láminas de GO y una resina alquídica con aditivos no tóxicos, con el objetivo de estudiar su comportamiento frente a la corrosión, siendo buenos los resultados tanto en ambientes ácidos como en ambientes con alto contenido de sales, presentando una eficiente protección a la corrosión en agua salada (Krishnamoorthy, 2014).

En México se realizado dopados de pinturas con el fin de obtener un recubrimiento anticorrosivo, para ello se ha usado grafeno modificado químicamente en pinturas vinílicas aplicado sobre un sustrato de acero, obteniéndose buenos resultados con dopados cercanos al 1% (Romo, 2011).

La documentación existente sobre la compatibilidad existente entre el grafeno con la utilidad para el sector de la construcción, serán tratadas en el capítulo 6 de Selección de Materiales.

3.6 CUANTIFICACIÓN DEL ESTADO DE LA CUESTIÓN

A través de la cuantificación de los conocimientos y su progresión en el tiempo, se puede estudiar su posible desarrollo futuro y, con ello, determinar las posibles aplicaciones tecnológicas que pueden ofrecer.

Toda actividad investigadora se nutre de las publicaciones científicas, ya que estas aportan el punto de partida de cualquier estudio, estructurando el estado del conocimiento sobre un aspecto concreto de la investigación (Bordons, 2004).

Dentro de las publicaciones científicas que se realizan en España, el estudio de los recubrimientos y pinturas está incluido en el grupo de Ciencia de los Materiales, que ocupa un lugar intermedio en la gráfica de citas por documento / nº publicaciones / índice H.

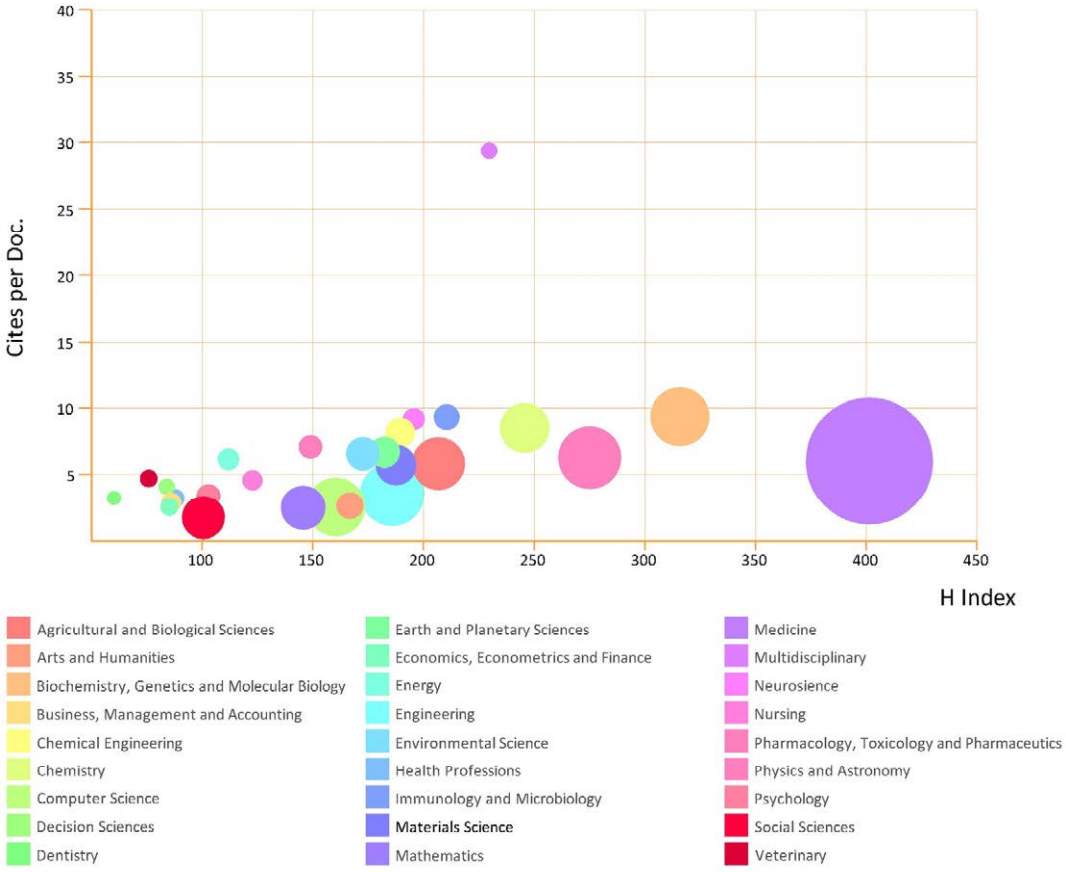


Gráfico 3.1 – Publicaciones en revistas indexadas en España durante el 2015, clasificadas por áreas de conocimiento. Fuente: Scimago Journal & Country Rank, 2015.

En el gráfico 3.2, se observa el lugar que ocupa la subárea de superficies, recubrimientos y películas, dentro de la Ciencia de los Materiales en España, y se ve también, en el lugar destacado que ocupa la nanotecnología por el número de citaciones que tienen sus artículos.

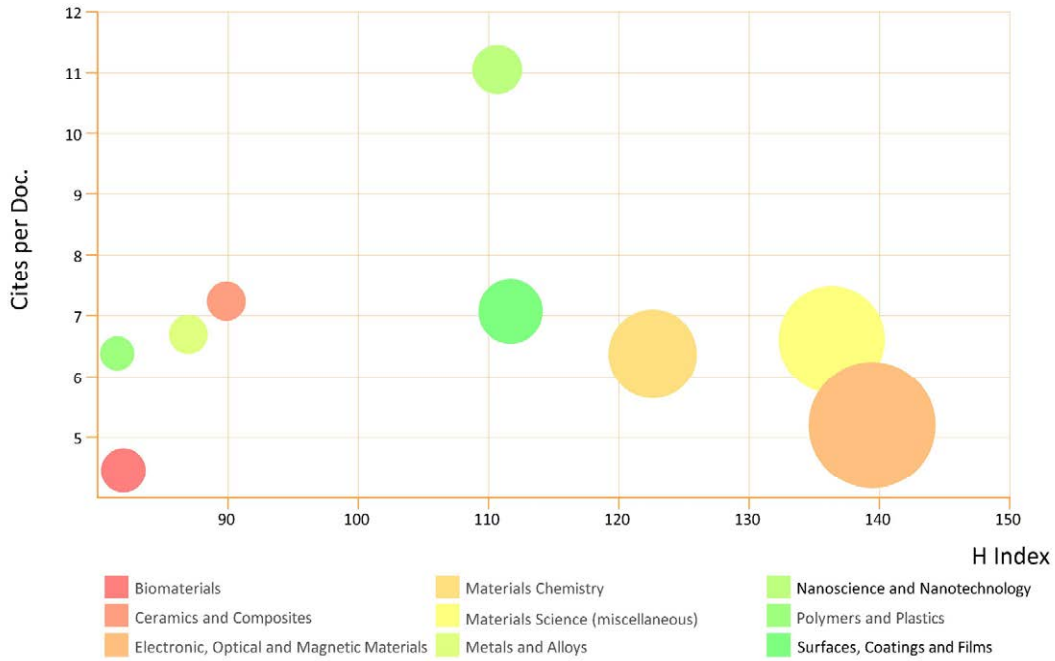
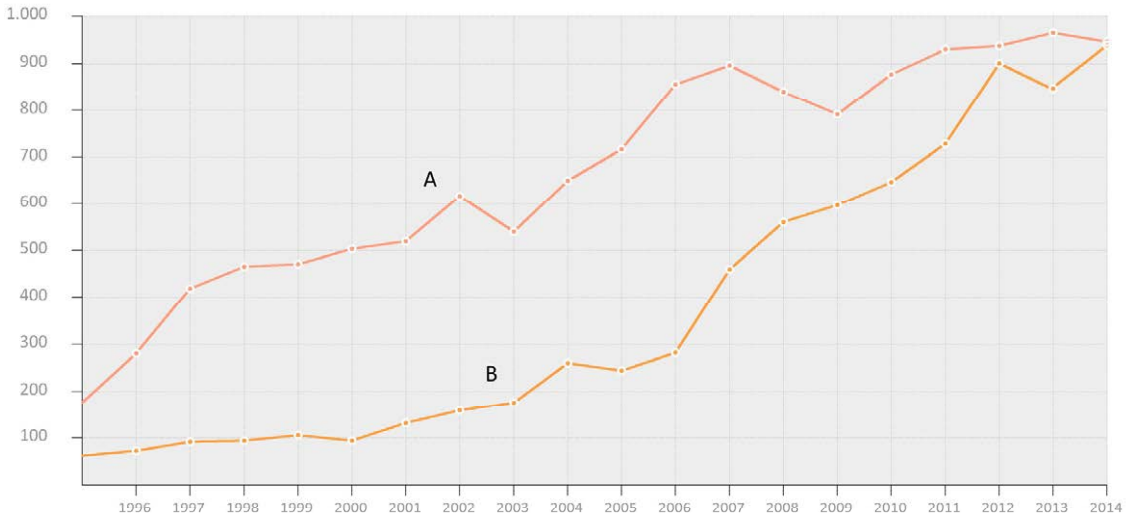


Gráfico 3.2 – Publicaciones sobre Ciencia de los Materiales en revistas indexadas en España durante el 2015, clasificadas por sub-áreas de conocimiento. Fuente: Scimago Journal & Country Rank, 2015.

La evolución de las publicaciones científicas en España, sobre el área de la Ciencia de los Materiales, crece año tras año. La presencia de las investigaciones españolas es un hecho positivo que muestra el buen desarrollo de nuestro sistema de investigación y un mayor aumento en la colaboración nacional e internacional.

El estudio y análisis de los indicadores bibliométricos son importantes, puesto que reflejan la actividad científica y tecnológica de los países, ya que sólo aquel conocimiento que se transmite, contribuye realmente al progreso de la ciencia. Como se comprueba, en las subáreas concretas de nanotecnología y recubrimientos, se ha producido un aumento de más de un 630%, en menos de veinte años, lo que demuestra que se producen un número muy importante de publicaciones, y que estas, tienden cada vez a tener más repercusión.



A Publicaciones en nanociencia y nanotecnología
B Publicaciones en superficies, recubrimientos y films

Gráfico 3.3 – Publicaciones españolas en revistas indexadas en el período 1996-2014. Fuente: Scimago Journal & Country Rank, 2015.

También las publicaciones específicas sobre el grafeno aumentan exponencialmente cada año, si bien en España, un alto porcentaje de estas publicaciones están enfocadas a estudios teóricos sobre las propiedades del grafeno sin una aplicación tecnológica.

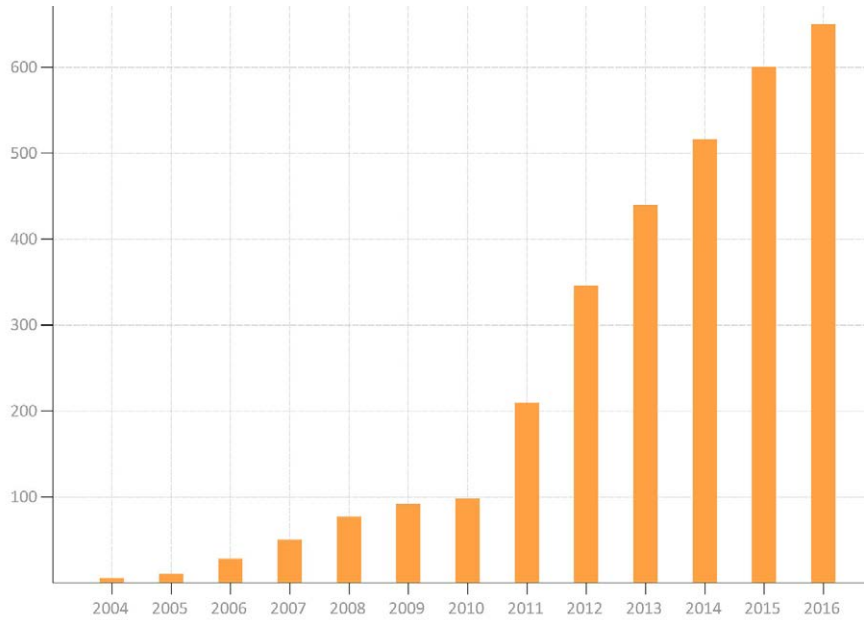


Gráfico 3.4 – Publicaciones españolas en revistas indexadas sobre grafeno, desde su sintetización.

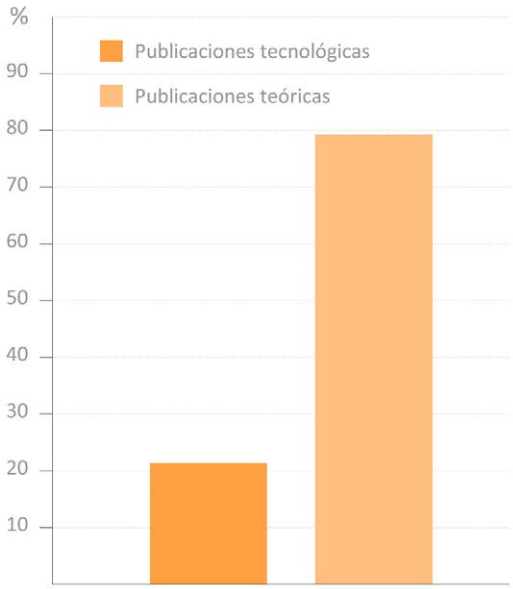


Gráfico 3.5 – Relación entre publicaciones de carácter teórico o experimental, en España. Fuente: Guinea y García Hdez., 2011.

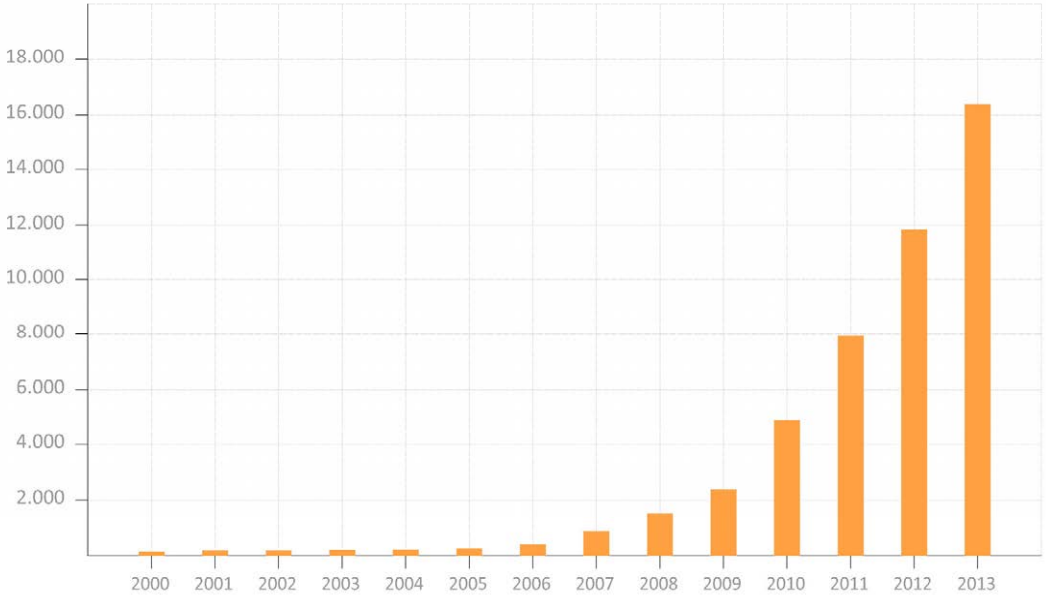


Gráfico 3.6 – Publicaciones internacionales en revistas indexadas sobre grafeno. Fuente: Ferrari et ál., 2015.

Como se aprecia en el gráfico, las publicaciones de la comunidad científica internacional, también crecen de manera exponencial. Pero a diferencia de España, existe una orientación tecnológica en los estudios. Se entiende la investigación sobre el grafeno como una tecnología emergente y traslacional, es decir, donde los descubrimientos en los laboratorios se transfieren a las aplicaciones. Prueba de ello, es el aumento en la actividad de patentes desde el año 2007 y la diversidad de países y empresas que participan en estas invenciones.

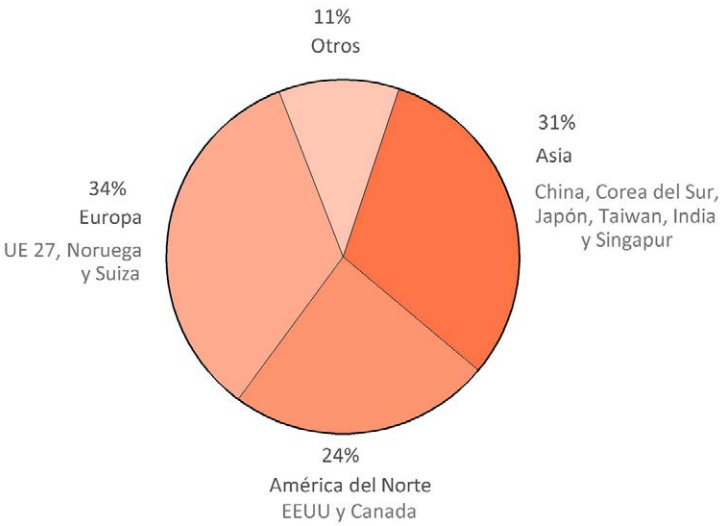


Gráfico 3.7 – Publicaciones internacionales en revistas indexadas sobre grafeno por zonas geográficas. Fuente: Ferrari et ál., 2015

Los factores del éxito del grafeno son debidos, fundamentalmente a que es un material con unas propiedades únicas, ya sea en su uso por separado o en combinación con otros materiales. Esta versatilidad le ofrece la oportunidad de ser desarrollado en muchas áreas de investigación y en numerosas aplicaciones. Igualmente la composición del grafeno favorece su proyección científica, ya que contiene exclusivamente carbono, que es uno de los materiales más abundantes de la tierra. Su bidimensionalidad, le hace ser un material compatible con los sistemas de producción establecidos en el sector de la tecnología de la información y las comunicaciones. Todos estos factores hacen del grafeno un nuevo material, potente, versátil, sostenible y económicamente viable.

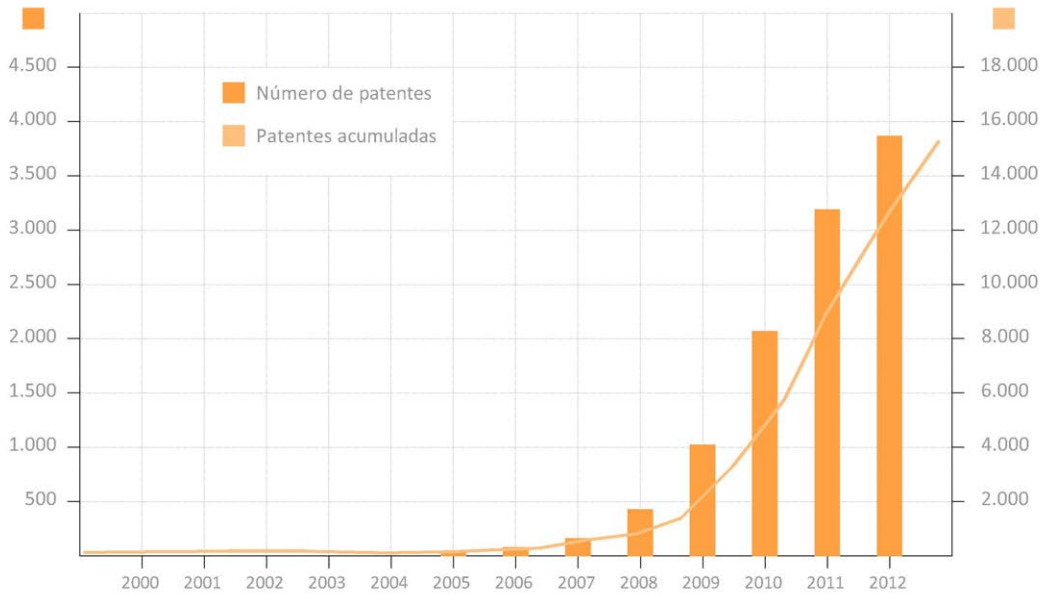


Gráfico 3.8 – Progresión anual del número de patentes internacionales sobre el grafeno. Fuente: Ferrari et ál., 2015.

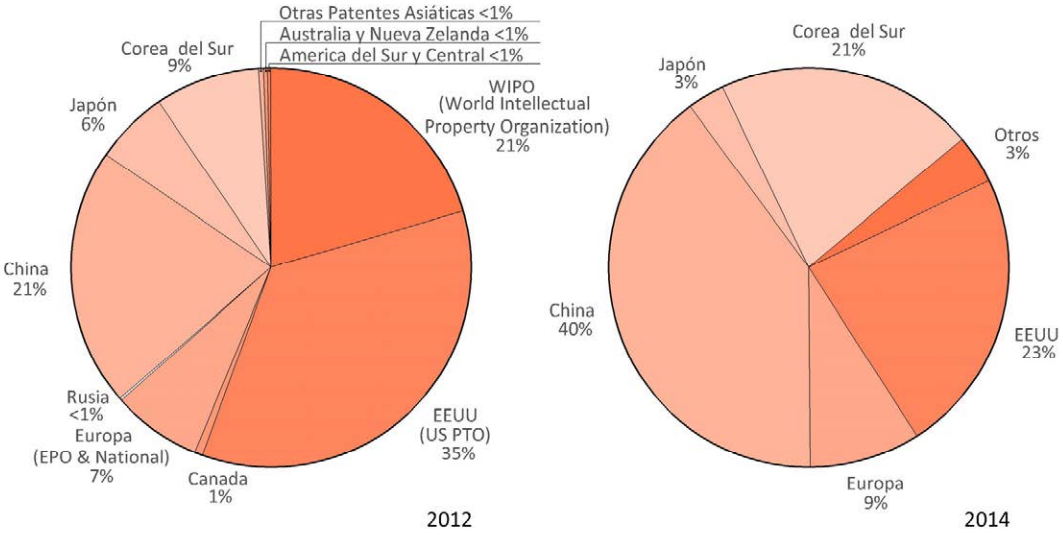


Gráfico 3.9 – Gráfico de 2012 de producción global de patentes. Fuente: Hadlington, 2013. Gráfico de 2014 de producción por países de patentes. Fuente: Ferrari et ál., 2015.

Como se observa en los gráficos, los motores de la producción de patentes estaban presentes en las empresas y universidades de Corea del Sur y Estados Unidos. China ha incrementado tanto su nivel de actividad en estos últimos años, que se ha instalado como la primera productora de patentes sobre el grafeno a nivel mundial.

Europa, pese a tener un alto nivel de investigación, termina desarrollando sus patentes fuera de su área geográfica. Aún así, se publican un número importante de patentes como para garantizar su implantación en el futuro, por lo que poco a poco la actividad de las patentes va madurando, con lo que la redistribución del paisaje de las patentes parece inevitable y Europa tiene una buena posición para aprovecharse de la comercialización derivada de estas investigaciones.

Un análisis más profundo sobre la producción de patentes en el grafeno, revela que la mayoría de ellas, están enfocadas a los sectores de la automoción, la informática y el sector químico.

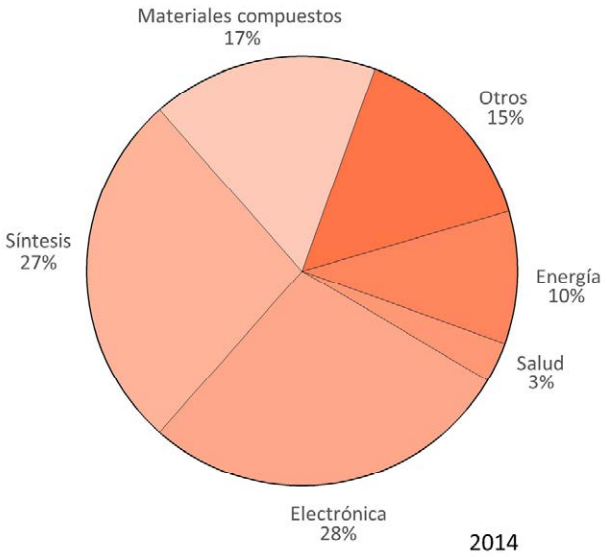


Gráfico 3.10 – Distribución de patentes globales del grafeno por sectores. Fuente: Ferrari et ál., 2015.

Casi todo el impulso posterior a 2007, en el número de patentes, es debido a la empresa Samsung de Corea del Sur y de los institutos de investigación con conexiones en Samsung. Samsung es la empresa con la mayor parte de las solicitudes del grafeno, liderando la clasificación mundial por número de familias de patentes. Fundamentalmente su investigación se centra en la creación de dispositivos electrónicos flexibles basados en el grafeno y el almacenamiento de energía.

La empresa *Ocean´s King Lighting* ha experimentado un ascenso notable, pasando del noveno lugar en 2013, con menos de cincuenta familias de patentes, a ocupar actualmente un segundo lugar con sus patentes obre el grafeno y las posibilidades de almacenamiento de energía y los medios de síntesis del mismo.

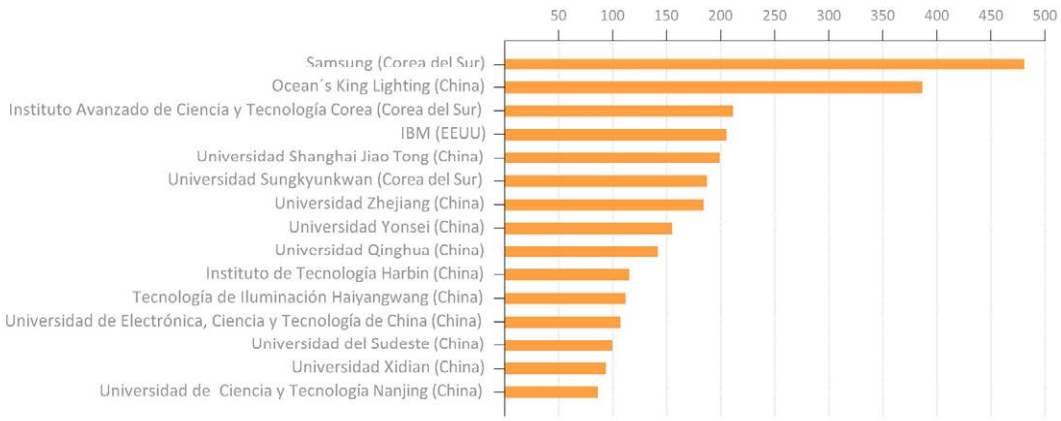


Gráfico 3.11 – Clasificación de las empresas en función de las familias de patentes sobre el grafeno, 2014. Fuente: IPO, 2015.

Es de destacar la actividad de las universidades e instituciones de investigación, que constituyen una proporción significativa del total de las patentes presentadas, quedando el resto para la pequeña, la mediana empresa y las multinacionales. Lo que demuestra, el alto interés que existe en seguir investigando sobre las posibilidades del grafeno y su aplicación tecnológica.

3.7 CONCLUSIONES DEL ESTADO DE LA CUESTIÓN

La nanotecnología ha supuesto en los últimos años un gran avance en la mejora de todo tipo de dispositivos. El estado de la cuestión en esta tesis, enfoca estas posibilidades al mundo de la arquitectura.

Existe un vacío en el conocimiento tecnológico de las aplicaciones del grafeno, que si bien desde el punto de vista científico está muy estudiado, esta investigación abre la posibilidad de aplicar estas mejoras en polímeros, que entren a formar parte de la composición de las pinturas utilizadas en soluciones arquitectónicas, optimizando un producto utilizado frecuentemente en construcción. Además, el grafeno es un material que posee una buena compatibilidad con numerosos polímeros, lo que facilita su mezcla, como refuerzo, por lo que mejoraría las propiedades existentes o favorecer la posibilidad de crear otras nuevas.

Con la Tesis se abre una nueva línea de investigación sobre un desarrollo nanotecnológico concreto en pinturas empleadas en fachadas, actuando sobre: compatibilidad de productos, procedimientos de homogeneización, procedimientos de aplicación y estudio del comportamiento ante los efectos de su exposición a los distintos agentes externos que pueden sufrir las pinturas exteriores de los edificios.

Lo que va a permitir desarrollar nuevas posibilidades de mejora de materiales utilizados en arquitectura empleando para su refuerzo el grafeno.

Las numerosas publicaciones y patentes, que año tras año se vienen produciendo en la industria de la pintura, favorecerían una posible aplicación práctica de cualquier investigación que mejorase las propiedades de las pinturas.

3.8 REFERENCIAS

3.1 – AKHAVAN, O., GHADERI, E. Photocatalytic reduction of graphene oxide nanosheets on TiO2 thin film for photoinactivation of bacteria in solar light irradiation. *Journal of Physical Chemistry*, 2009, vol. 113, nº 47, p. 20214-20220.

3.2 – AZIM, S.S., SATHEESH, A., RAMU, K.K., et al. Studies on graphite based conductive paint coatings. *Progress in Organic Coatings,* 2006, vol. 55, nº 1, p. 1-4.

3.3 – BABAK, F., ABOLFAZL, H., ALIMORAD, R., et al. Preparation and mechanical properties of graphene oxide: cement nanocomposites. *The Scientific World Journal*, 2014, vol. 2014.

3.4 – BAER, D.R., BURROWS, P.E., EL-AZAB, A.A. Enhancing coating functionality using nanoscience and nanotechnology. *Progress in Organic Coatings*, 2003, vol. 47, nº 3, p. 342-356.

3.5 – BAETENS, R., JELLE, B.P., GUSTAVSEN, A. Aerogel insulation for building applications: a state of the art review. *Energy and Buildings*, 2011, vol. 43, nº 4, p. 761-769.

3.6 – BAGLIONI, P., GIORGI, R. Soft and hard nanomaterials for restoration and conservation of cultural heritage. *Soft Matter*, 2006, vol. 2, nº 4, p. 293-303.

3.7 – BENGTSSON, N., CASTELLOTE, M. Photocatalytic activity for NO degradation by construction materials: Parametric study and multivariable correlations. *Journal of Advanced Oxidation Technologies*, 2010, vol. 13, no 3, p. 341-349.

3.8 – BERGER, O., INNS, D., ABERLE, A.G. Commercial white paint as back surface reflector for thin film solar cells. *Solar Energy Materials and Solar Cells*, 2007, vol. 91, nº 13, p. 1215-1221.

3.9 – BIGLEY, C., GREENWOOD, P. Using silica to control bleed and segregation in self-compacting concrete. *Concrete*, 2003, vol. 37, nº 2, p. 43-45.

3.10 – BORDONS, M. Hacia el reconocimiento internacional de las publicaciones científicas españolas. *Sociedad Española de Cardiología*, 2004, vol. 57, nº 9, p. 799-802.

3.11 – BORTZ, D.R., HERAS, E.G., MARTIN-GULLON, I. Impressive fatigue life and fracture toughness improvements in graphene oxide/epoxy composites. *Macromolecules*, 2011, vol. 45, nº 1, p. 238-245.

3.12 – BRONCANO, M.Á.V. Comportamiento fototrópico de la plata en vidrios. *Boletín de la Sociedad Española de Cerámica y Vidrio*, 1994, vol. 33, nº 4, p. 181-192.

3.13 – BROWN, E.N., SOTTOS, N.R., WHITE, S.R. Fracture testing of a self-healing polymer composite. *Experimental Mechanics*, 2002, vol. 42, nº 4, p. 372-379.

3.14 – CANDAN, Z., AKBULUT, T. Developing environmentally friendly wood composite panels by nanotechnology. *BioResources*, 2013, vol. 8, nº 3, p. 3590-3598.

3.15 – CASSAR, L., PEPE, C., TOGNON, G., et al. White cement for architectural concrete, possessing photocatalytic properties. *Proceedings of the 11th International Congress on the Chemistry of Cement*. 2003. p. 2012-2021.

3.16 – CASTAÑO, V.M., RODRIGUEZ, R. A nanotechnology approach to high performance anti-graffiti coatings. *Int. J. Appl. Manag. Technol*, 2004, vol. 2, nº 2, p. 53-58.

3.17 – CHANG, T.P., SHIH, J.Y., YANG, K.M., et al. Material properties of Portland cement paste with nano-montmorillonite. *Journal of materials science*, 2007, vol. 42, nº 17, p. 7478-7487.

3.18 – CHEN, P.W., CHUNG, D. D. L. Concrete as a new strain/stress sensor. Composites Part B: Engineering, 1996, vol. 27, nº 1, p. 11-23.

3.19 – CHEN, S., BROWN, L., LEVENDORF, M., et al. Oxidation resistance of graphene-coated Cu and Cu/Ni. *ACS Nano*, 2011, vol. 5, nº2, p. 1321-1327.

3.20 – CHUAH, S., PAN, Z., SANJAYAN, J.G., et al. Nano reinforced cement and concrete composites and new perspective from graphene oxide. *Construction and Building Materials*, 2014, vol. 73, p. 113-124.

3.21 – DOWLING, A. Nanoscience and nanotechnologies: opportunities and uncertainties. *London: The Royal Society & The Royal Academy of Engineering Report*, 2004, vol. 61, p. e64.

3.22 – DUAN, W. Graphene oxide reinforced concrete. *Monash University, Australia*, 2012.

3.23 – DUDKIN, B.N., KRIVOSHAPKIN, V.P., KRIVOSHAPKINA, E.F. Effect of aluminum oxide nanoparticles on the properties of urea-formaldehyde resin. *Russian journal of applied chemistry*, 2006, vol. 79, nº 9, p. 1522-1525.

3.24 – DUMITRU, P., JITARU, I. Improving the performance of exterior emulsion paint by the variation of the chemical nature of polymer latex. Materiale Plastice, 2011, vol. 48, nº 1, p. 64-70.

3.25 – FERRARI, A.C., BONACCORSO, F., FAL´KO, V., et al. Science and technology roadmap for graphene, related two dimensional crystals, and hybrid systems. *Nanoscale*, 2015, vol. 7, nº 11, p. 4598-4810.

3.26 – FEYNMAN, R.P. There's plenty of room at the bottom. *Engineering and science*, 1960, vol. 23, nº 5, p. 22-36.

3.27 – GANESH, V.A., RAUT, H.K., NAIR, A.S., et al. A review on self-cleaning coatings. *Journal of Materials Chemistry*, 2011, vol. 21, nº 41, p. 16304-16322.

3.28 - GARCIA-LUNA, A., BERNAL, D.R. High strength micro/nano fine cement. En *NICOM 2: 2nd International Symposium on Nanotechnology in Construction. RILEM Publications SARL*, 2006. p. 285-291.

3.29 – GE, Z., GAO, Z., Applications of nanotechnology and nanomaterials in construction, First Inter. *Confer. Construc. Develop. Countries*, 2008, p. 235-240.

3.30 – GENOVESE, M.P., LIGHTCAP, I.V., KAMAT, P.V. Sun believable solar paint: a transformative one step approach for designing nanocrystalline solar cells. *ACS Nano*, 2011, vol. 6, nº 1, p. 865 - 872.

3.31 – GHOSH, P., MANDAL, S., CHATTOPADHYAY, B.D., et al. Use of microorganism to improve the strength of cement mortar. *Cement and Concrete Research*, 2005, vol. 35, nº 10, p. 1980-1983.

3.32 – GIARDI, R., PORRO, S., CHIOLERIO, A., et al. Inkjet printed acrylic formulations based on UV-reduced graphene oxide nanocomposites. *Journal of Materials Science*, 2013, vol. 48, nº 3, p. 1249-1255.

3.33 – GOGOI, P., BORUAH, R., DOLUI, S.K. Jatropha curcas oil based alkyd/epoxy/graphene oxide (GO) bionanocomposites: Effect of GO on curing, mechanical and thermal properties. *Progress in Organic Coatings*, 2015, vol. 84, p. 128-135.

3.34 – GONG, K., PAN, Z., KORAYEM, A.H., et al. Reinforcing effects of graphene oxide on portland cement paste. *Journal of Materials in Civil Engineering*, 2014, vol. 27, nº 2, p. A4014010.

3.35 – GONÇALVES, G., MARQUES, P.A.A.P., BARROS-TIMMONS, A., et al. Graphene oxide modified with PMMA via ATRP as a reinforcement filler. *Journal of Materials Chemistry*, 2010, vol. 20, nº 44, p. 9927-9934.

3.36 – GROVER, N., BORKAR, I.V., DINU, C.Z., et al. Laccase-and chloroperoxidase-nanotube paint composites with bactericidal and sporicidal activity. *Enzyme and microbial technology*, 2012, vol. 50, nº 6, p. 271-279.

3.37 – GUINEA, F., GARCÍA HERNÁNDEZ, M. Graphene in Spain. *ICMM-CSIC*, 2011

<https://ec.europa.eu/research/industrial_technologies/pdf/graphene-presentations/4-2-garcia-hernandez-22032011_en.pdf> [consultado: 25 de julio 2015].

3.38 - GUTIÉRREZ SOMAVILLA, G., YEDRA MARTÍNEZ, A., MANTECA MARTÍNEZ, C., Desarrollo de pinturas conductoras mediante la nanotecnología. Área de Materiales Avanzados y Nanomateriales, *Fundación Centro Tecnológico de Componentes, Santander*, 2014.

3.39 – HADLINGTON, S. Nanotech patent jungle set to become denser in 2013. *Royal Society of Chemistry*, 2013

<http://www.rsc.org/chemistryworld/2013/01/nanotechnology-patent-thicket-jungle-graphene-nanotubes> [consultado: 25 de julio 2015].

3.40 – HANUS, M.J., HARRIS, A.T. Nanotechnology innovations for the construction industry. *Progress in Materials Science*, 2013, vol. 58, nº7, p. 1056-1102.

3.41 – HUANG, L., HUANG, Y., LIANG, J., et al. Graphene-based conducting inks for direct inkjet printing of flexible conductive patterns and their applications in electric circuits and chemical sensors. *Nano Research,* 2011, vol. 4, nº 7, p. 675-684.

3.42 – HUANG, L., LI, D.Q., LIN, Y.J., et al. Controllable preparation of Nano-MgO and investigation of its bactericidal properties. *Journal of Inorganic Biochemistry*, 2005, vol. 99, nº 5, p. 986-993.

3.43 – HUNT Jr, W.H. Nanomaterials: Nomenclature, novelty, and necessity. *JOM*, 2004, vol. 56, nº 10, p. 13-18.

3.44 – IPO. Graphene, the worldwide patent landscape in 2015. *Intellectual Property Office*, 2015

<https://www.gov.uk/government/uploads/system/uploads/attachment_data/file/419651/Graphene_-_the_worldwide_patent_landscape_in_2015_-_accessible.pdf> [consultado: 25 de julio 2015].

3.45 – JIMENEZ-RELINQUE, E., CASTELLOTE, M. Influence of physicochemical and microstructural properties of TiO2 cementitious materials on hydroxyl radicals production and photocatalytic pollution degradation. *Book of Abstracts*, 2016. p. 229.

3.46 – JOSHI, R.K., CARBONE, P., WANG, F.C., et al. Precise and ultrafast molecular sieving through graphene oxide membranes. *Science,* 2014, vol. 343, nº 6172, p. 752-754.

3.47 – KAISER, J.P., ZUIN, S., WICK, P. Is nanotechnology revolutionizing the paint and lacquer industry? A critical opinion. *Science of the Total Environment,* 2013, vol. 442, p. 282-289.

3.48 – KAZEMI, E., GHAMARI, M.A.K., NESHANIFAM, S. The Application of Nanotechnology against Humidity in the Building Preservation of Tabriz Historical and Traditional City. *Case Study: Blue Mosque, Tabriz*. 2016.

3.49 – KHAN, U., MAY, P., PORWAL, H., et al. Improved adhesive strength and toughness of polyvinyl acetate glue on addition of small quantities of graphene. *ACS applied materials & interfaces*, 2013, vol. 5, nºº 4, p. 1423-1428.

3.50 – KIM, K.H., OH, Y., ISLAM, M.F. Graphene coating makes carbon nanotube aerogels superelastic and resistant to fatigue. *Nature nanotechnology*, 2012, vol. 7, nº 9, p. 562-566.

3.51 – KIM, H., ABDALA, A.A., MACOSKO, C.W., et al, Graphene/polymer nanocomposites, *Macromolecules Perspective*, 2010, vol. 43, nº16, p. 6515-6530.

3.52 – KRISHNAMOORTHY, K., JEYASUBRAMANIAN, K., PREMANATHAN, M., et al. Graphene oxide nanopaint. *Carbon,* 2014, vol. 72, p. 328-337.

3.53 – KUILLA, T., BHADRA, S., YAO, D., et al. Recent advances in graphene based polymer composites. *Progress in polymer science*, 2010, vol. 35, nº 11, p. 1350-1375.

3.54 – KUMAR, A., VEMULA, P.K., AJAYAN, P.M., et al. Silver-nanoparticle-embedded antimicrobial paints based on vegetable oil. *Nature materials*, 2008, vol. 7, nº 3, p. 236-241.

3.55 – LEE, H.J., YEO, S.Y., JEONG, S.H. Antibacterial effect of nanosized silver colloidal solution on textile fabrics. *Journal of Materials Science*, 2003, vol. 38, nº 10, p. 2199-2204.

3.56 - LEWIS, R.J. Hawley diccionario de química y productos químicos. *Ediciones Omega*, 2009.

3.57 - LI, G. Properties of high volume fly ash concrete incorporating nano-SiO2. *Cement and Concrete Research*, 2004, vol. 34, p. 1043-1049.

3.58 – LI, H., SONG, Z., ZHANG, X., et al. Ultrathin, molecular-sieving graphene oxide membranes for selective hydrogen separation. *Science*, 2013, vol. 342, nº 6154, p. 95-98.

3.59 – LI, S.Y., NIKLASSON, G.A., GRANQVIST, C.G. Nanothermochromics: Calculations for VO2 nanoparticles in dielectric hosts show much improved luminous transmittance and solar energy transmittance modulation. *Journal of Applied Physics*, 2010, vol. 108, nº 6, p. 063525.

3.60 – LI, Z., WANG, H., HE, S., et al. Investigations on the preparation and mechanical properties of the nano-alumina reinforced cement composite. *Materials Letters*, 2006, vol. 60, nº 3, p. 356-359.

3.61 – LIANG, J., WANG, Y., HUANG, Y., et al. Electromagnetic interference shielding of graphene/epoxy composites. *Carbon*, 2009, vol. 47, nº 3, p. 922-925.

3.62 – LIH, E.T.Y., ZAID, R.M., LING, T.L., et al. Facile corrosion protection coating from graphene. *International Journal of Chemical Engineering and Applications,* 2012, vol. 3, nº 6, p. 453.

3.63 – LIU, W., KOH, K.L., LU, J., et al. Simultaneous catalyzing and reinforcing effects of imidazole-functionalized graphene in anhydride-cured epoxies. *Journal of Materials Chemistry*, 2012, vol. 22, nº 35, p. 18395-18402.

3.64 – LV, S., MA, Y., QIU, C., et al. Effect of graphene oxide nanosheets of microstructure and mechanical properties of cement composites. *Construction and building materials*, 2013, vol. 49, p. 121-127.

3.65 – MANN, S. Nanotechnology and construction. *Nanoforum Report*, 2006, p. 55.

3.66 – MARTÍN-GALLEGO, M., VERDEJO, R., LOPEZ-MANCHADO, M.A., et al. Epoxy-graphene UV-cured nanocomposites. *Polymer*, 2011, vol. 52, nº 21, p. 4664-4669.

3.67 – MARTINEZ, G., SALAVAGIONE, H. Nanocompuestos poliméricos de grafeno: preparación y propiedades. *Revista Iberoameicana de Polímeros*, 2011, vol. 12, nº 1, p. 53-63.

3.68 – MATES, J.E., BAYER, I.S., SALERNO, M., et al. Durable and flexible graphene composites based on artists paint for conductive paper applications. *Carbon*, 2015, vol. 87, p. 163-174.

3.69 – MATHIAZHAGAN, A., JOSEPH, R. Nanotechnology: a new prospective in organic coating review. *International Journal of Chemical Engineering and Applications*, 2011, vol. 2, nº4.

3.70 – MELANDER, C., MOELLER, P.D.R., BALLARD, T.E., et al. Evaluation of dihydrooroidin as an antifouling additive in marine paint. *International biodeterioration & biodegradation*, 2009, vol. 63, nº 4, p. 529-532.

3.71 – MLYUKA, N., NIKLASSON, G., GRANQVIST, C.G. Mg doping of thermochromic VO2 films enhances the optical transmittance and decreases the metal-insulator transition temperature. *Applied physics letters*, 2009, vol. 95, nº 17, p. 171909.

3.72 – MORALES, N.J., AVÉROUS, L., CANDAL, R., et ál. Pinturas conductoras a base de poliuretano termoplástico biobased y nanotubos de carbono. *Revista Iberoamericana de Polímeros*, 2015, vol. 16, nº 6, p. 280-287.

3.73 – MUKHOPADHYAY, P., GUPTA, R.K. Trends and frontiers in graphene-based polymer nanocomposites. *Plastics Engineering*, 2011, vol. 67, nº 1, p. 32-42.

3.74 – NAZARI, A., RIAHI, S. The effects of SiO 2 nanoparticles on physical and mechanical properties of high strength compacting concrete. *Composites Part B: Engineering*, 2011, vol. 42, nº 3, p. 570-578.

3.75 – NAZARI, A. RIAHI, S. Al2O3 nanoparticles in concrete and different curing media. *Energy and Buildings*, 2011, vol. 43, nº 6, p. 1480-1488.

3.76 – NINE, M.J., COLE, M.A., TRAN, D.N.H., et al. Graphene: a multipurpose material for protective coatings. *Journal of Materials Chemistry A,* 2015.

3.77 – NORRIS, A., SAAFI, M., ROMINE, P. Temperature and moisture monitoring in concrete structures using embedded nanotechnology/microelectromechanical systems (MEMS) sensors. *Construction and Building Materials*, 2008, vol. 22, nº 2, p. 111-120.

3.78 – NOVOSELOV, K.S., FAL, V.I., COLOMBO, L., et al. A roadmap for graphene. *Nature*, 2012, vol. 490, nº 7419, p. 192-200.

3.79 – NURAJE, N., KHAN, S.I., MISAK, H., et al. The addition of graphene to polymer coatings for improved weathering. *ISRN Polymer Science*, 2013, vol. 2013.

3.80 – OXFORD-COMPLUTENSE, Diccionarios. Química. *Madrid: Editorial Complutense*, 1999.

3.81 – PACHECO-TORGAL, F., JALALI, S. Nanotechnology: advantages and drawbacks in the field of construction and building materials. *Construction and Building Materials*, 2011, vol. 25, nº 2, p. 582-590.

3.82 - PAN, Z., HE, L., QIU, L., et al. Mechanical properties and microstructure of a graphene oxide–cement composite. *Cement and Concrete Composites*, 2015, vol. 58, p. 140-147.

3.83 - PARDO, R., ZAYAT, M., LEVY, D. Photochromic organic–inorganic hybrid materials. *Chemical Society Reviews*, 2011, vol. 40, nº 2, p. 672-687.

3.84 - PASTRANA-MARTÍNEZ, L.M., MORALES-TORRES, S., LIKODIMOS, V., et al. Advanced nanostructured photocatalysts based on reduced graphene oxide–TiO 2 composites for degradation of diphenhydramine pharmaceutical and methyl orange dye. *Applied Catalysis B: Environmental*, 2012, vol. 123, p. 241-256.

3.85 - PAUL, D.R., ROBESON, L.M. Polymer nanotechnology: nanocomposites. *Polymer*, 2008, vol. 49, nº 15, p. 3187-3204.

3.86 – PENNISI, E. Smart coatings research shows the virtues of superficiality. *AAAS, Science,* jul 2005, vol. 309, p. 376-377.

3.87 – PERELSHTEIN, I., APPLEROT, G., PERKAS, N., et al. Sonochemical coating of silver nanoparticles on textile fabrics (nylon, polyester and cotton) and their antibacterial activity. *Nanotechnology*, 2008, vol. 19, nº 24, p. 245705.

3.88 – PHAM, V.H., CUONG, T.V., HUR, S.H., et al. Fast and simple fabrication of a large transparent chemically-converted graphene film by spray-coating. *Carbon*, 2010, vol. 48, nº 7, p. 1945-1951.

3.89 – POKROPIVNY, V.V., SKOROKHOD, V.V. Classification of nanostructures by dimensionality and concept of surface forms engineering in nanomaterial science. *Materials Science and Engineering: C*, 2007, vol. 27, nº 5, p. 990-993.

3.90 – POOLE, C.P., OWENS, F.J. Introduction to nanotechnology. *Ed. John Wiley & Sons, Hoboken, New Jersey, USA,* 2003.

3.91 – PORRO, A., DOLADO, J.S., CAMPILLO, I., et al. Effects of nanosilica additions on cement pastes. *Applications of nanotechnology in concrete design, Dundee,* 2005, p. 87-96.

3.92 – PRASAI, D. TUBERQUIA, J.C., HARL, R.R., et al. Graphene: corrosion-inhibiting coating. *ACS Nano*, 2012, vol. 6, nº 2, p. 1102-1108.

3.93 – QUAGLIARINI, E., BONDIOLI, F., GOFFREDO, G.B., et al. Smart surfaces for architectural heritage: preliminary results about the application of TiO 2-based coatings on travertine. *Journal of Cultural Heritage*, 2012, vol. 13, nº 2, p. 204-209.

3.94 – QUÉNARD, D., SALLÉE, H. Micro-nano porous materials for high performance thermal insulation. *En Actes de 2nd International Symposium on Nanotechnology in Construction, Bilbao, Spain, 13th-16th November*. 2005.

3.95 – QING, Y.E., ZENAN, Z., LI, S., et al. A comparative study on the pozzolanic activity between nano-SiO2 and silica fume. *Journal of Wuhan University of Technology-Mater. Sci. Ed.,* 2006, vol. 21, nº 3, p. 153-157.

3.96 – RAFIEE, M.A., RAFIEE, J., SRIVASTAVA, I., et al. Fracture and fatigue in graphene nanocomposites. *Small*, 2010, vol. 6, nº 2, p. 179-183.

3.97 – RAKI, L., BEAUDOIN, J., ALIZADEH, R., et al. Cement and concrete nanoscience and nanotechnology. *Materials*, 2010, vol. 3, p. 918-942.

3.98 – RANA, A.K., RANA, S.B., KUMARI, A., et al. Significance of nanotechnology in construction engineering. *International Journal of Recent Trends in Engineering*, 2009, vol. 1, nº 4, p. 46-48.

3.99 – ROMO, L., CRUZ-SILVA, R., SEPULVEDA-GUZMAN, S., et al. The effect of a chemically modified graphene in water based corrosion coating. *ECS Transactions*, 2011, vol. 36, nº 1, p. 111-118.

3.100 – SAAFI, M. Wireless and embedded carbon nanotube networks for damage detection in concrete structures. *Nanotechnology,* 2009, vol. 20, nº 39, p. 395502.

3.101 – SAAFI, M., ROMINE, P. Nano-and microtechnology. *Concrete International,* 2005, vol. 27, nº 12, p. 28-34.

3.102 – SAJI, V.S., THOMAS, J. Nanomaterials for corrosion control. *Curr Science*, 2007, vol. 92, nº 1, p. 51-55.

3.103 – SANCHEZ, F., SOBOLEV, K. Nanotechnology in concrete–a review. *Construction and Building Materials*, 2010, vol. 24, nº 11, p. 2060-2071.

3.104 – SAVAGE, N. Materials science: super carbon. *Nature*, 2012, vol. 483, nº 7389, p. S30-S31.

3.105 – SCHEDIN, F., GEIM, A.K., MOROZOV, S.V., et al. Detection of individual gas molecules adsorbed on graphene. *Nature* materials, 2007, vol. 6, nº 9, p. 652-655.

3.106 – SCIMAGO. Country ranking, materials science, nanoscience and nanotechnology. *Scimago Journal & Country Rank,* 2015

<http://www.scimagojr.com/countryrank.php?area=2500&category=2509&region=all&year=all&order=it&min=0&min_type=it> [consultado: 24 de julio 2015].

3.107 – SCRIVENER, K.L., KIRKPATRICK, R.J. Innovation in use and research on cementitious material. *Cement and Concrete Research*, 2008, vol. 38, nº 2, p. 128-136.

3.108 – SERENA DOMINGO, P.A. La nanotecnología. *CSIC, Ministerio de Ciencia e Innovación, Gobierno de España,* 2010.

3.109 – SEV, A., EZEL, M. Nanotechnology Innovations for the Sustainable Buildings of the Future. *World Academy of Science, Engineering and Technology, International Journal of Civil, Environmental, Structural, Construction and Architectural Engineering*, 2014, vol. 8, nº 8, p. 886-896.

3.110 – SHANG, J., YAO, W., ZHU, Y., et al. Structure and photocatalytic performances of glass/SnO 2/TiO 2 interface composite film. Applied Catalysis A: General, 2004, vol. 257, nº 1, p. 25-32.

3.111 – SRIVASTAVA, A., SINGH, K. Nanotechnology in civil engineering and construction: a review on state of the art and future prospects. *En Proceedings of Indian Geotechnical Conference, Kochi,* 2011. p. 1077-1080.

3.112 – STOOKEY, S.D. Coloration of glass by gold, silver, and copper. *Journal of the American Ceramic Society*, 1949, vol. 32, nº 8, p. 246-249.

3.113 – SU, Y., KRAVETS, V.G., WONG, S.L., et al. Impermeable barrier films and protective coatings based on reduced graphene oxide. *Nature communications*, 2014, vol. 5.

3.114 – TAN, L.L., CHAI, S.P., MOHAMED, A.R. Synthesis and applications of graphene-based TiO2 photocatalysts. *ChemSusChem*, 2012, vol. 5, nº 10, p. 1868-1882.

3.115 – TAYLOR, J.M. New dimensions for manufacturing: a UK strategy for nanotechnology. *Office of Science and Technology, London (UK),* 2002.

3.116 – TONG, Y., BOHM, S., SONG, M. Graphene based materials and their composites as coatings. *Austin Journal of Nanomedicine & Nanotechnology*, 2013, vol. 1, nº 1, p. 1003.

3.117 - TOPSAKAL, M., ŞAHIN, H., CIRACI, S. Graphene coatings: an efficient protection from oxidation. *Physical Review B,* 2012, vol. 85, nº 15, p. 155445.

3.118 - UNIVERSAL, Enciclopedia Gran Larousse. *Larousse editorial, España*,2006.

3.119 – WAJID, A.S., AHMED, H.S., DAS, S., et al. High-Performance Pristine graphene/epoxy composites with enhanced mechanical and electrical properties. *Macromolecular Materials and Engineering,* 2013, vol. 298, nº 3, p. 339-347.

3.120 – WAN, C., CHEN, B. Reinforcement and interphase of polymer/graphene oxide nanocomposites. *Journal of Materials Chemistry*, 2012, vol. 22, nº 8, p. 3637-3646.

3.121 – WANG, J.T.W., BALL, J.M., BAREA, E.M., et al. Low-temperature processed electron collection layers of graphene/TiO2 nanocomposites in thin film perovskite solar cells. *Nano letters*, 2013, vol. 14, nº 2, p. 724-730.

3.122 – WEGNER, T., JONES, P. Nanotechnology for the forest products industry. *Wood and Fiber Science*, 2007, vol. 37, nº 4, p. 549-551.

3.123 – WEGNER, T.H., WINANDY, J.E., RITTER, M. A. Nanotechnology opportunities in residential and non-residential construction. *En 2nd International Symposium on Nanotechnology in Construction, Bilbao, Spain,* 2005.

3.124 – WHITE, S.R., SOTTOS, N.R., GEUBELLE, P.H., et al. Autonomic healing of polymer composites. *Nature*, 2001, vol. 409, nº 6822, p. 794-797.

3.125 – YAMADA, T., ISHIHARA, M., HASEGAWA, M. Large area coating of graphene at low temperature using a roll-to-roll microwave plasma chemical vapor deposition. *Thin Solid Films*, 2013, vol. 532, p. 89-93.

3.126 – YANG, Z., HOLLAR, J., HE, H., et al. A self-healing cementitious composite using oil core/silica gel shell microcapsules. *Cement and Concrete Composites*, 2011, vol. 33, nº 4, p. 506-512.

3.127 – YAO, Y., CHEN, X., GUO, H., et ál. Graphene oxide thin film coated quartz crystal microbalance for humidity detection. *Applied Surface Science*, 2011, vol. 257, nº 17, p. 7778-7782.

3.128 – YU, B., WANG, X., XING, W., et al. UV-curable functionalized graphene oxide/polyurethane acrylate nanocomposite coatings with enhanced thermal stability and mechanical properties. *Industrial & Engineering Chemistry Research,* 2012, vol. 51, nº 45, p. 14629-14636.

3.129 – ZHANG, M., MA, Y., ZHU, Y., et al. Two-dimensional transparent hydrophobic coating based on liquid-phase exfoliated graphene fluoride. *Carbon,* 2013, vol. 63, p. 149-156.

3.130 – ZHU, W., BARTOS, P.J.M., PORRO, A. Application of nanotechnology in construction. *Materials and Structures*, 2004, vol. 37, nº 9, p. 649-658.

GRAFENO .4

"La arquitectura debe ser comprometida."

Renzo Piano

Consideraciones sobre el capítulo

En la naturaleza existen patrones estructurales que se repiten, sirviendo a distintos fines según la escala. El grafeno como otros materiales, presenta una estructura de base hexagonal, característica de muchos compuestos orgánicos, pero conformando una lámina con estos módulos hexagonales y con tan sólo un átomo de espesor, siendo el primer material bidimensional en sintetizarse. El grafeno representa a un material, con unas grandes expectativas de uso y generador de numerosas publicaciones científicas, lo que busca esta investigación, es desarrollar las posibilidades para que pueda llegar a convertirse en una herramienta tecnológica dentro de la arquitectura.

La búsqueda de soluciones, a través de la nanotecnología, ofrece la oportunidad de crear un espacio común donde los resultados en un campo de la ciencia son fácilmente trasladables a otro. Las investigaciones interdisciplinares, permiten desarrollar alternativas a los problemas, creando una sinergia que acelera los logros científicos.

La sintetización de un nuevo material o la mejora en las propiedades de otro ya existente, abre un abanico de posibilidades en multitud de grupos científicos, que ven una clara aplicación en su propia investigación.

Como ya se ha expuesto, la arquitectura debe estar atenta a estos nuevos materiales y tecnologías que ofrecen un medio para innovar dentro de la idea de la concepción arquitectónica, y de la idea generadora del proyecto. Por lo que es fundamental el estudio de los nuevos materiales que van surgiendo, las oportunidades de diseño que ofrecen y las técnicas constructivas que se pueden desarrollar a partir de ellos.

Con la aparición del grafeno y sus increíbles propiedades, se abre un nuevo ámbito de estudio en las investigaciones científicas y que estas posibilidades potenciales se pueden aplicar y desarrollar, de forma factible, dentro de la arquitectura.

4.1 CARBONO

El carbono, único material que entra a formar parte de la naturaleza del grafeno, es uno de los elementos más abundantes de la tierra y es el pilar básico de la química orgánica, formando parte de la composición de todos los seres vivos.

Los átomos de carbono, poseen la capacidad de unirse mediante enlaces covalentes a otros átomos de carbono o con elementos no metálicos en diferentes hibridaciones (sp, sp^2, sp^3), lo que les permite formar una amplia gama de estructuras, que irían desde pequeñas moléculas hasta estructuras formadas por largas cadenas, además de presentar propiedades distintas, en función de su estructura, lo que las hace ser muy útiles en distintos campos.

Desde hace dos siglos, se sabe de la importancia del carbono en la química orgánica[34] y en la bioquímica de la vida, pero también está presente en materiales inorgánicos naturales, cuya composición está formada sólo por átomos de carbono, como los diversos tipos de carbono amorfo (v.g.- hollín), el diamante y el grafito.

[34] En 1828, el químico alemán Friedrich Wöhler sintetiza la urea ($CO(NH_2)_2$) a partir del cianato de amonio ($NH_4(OCN)$).

El diamante como el grafito, pese a tener una composición exclusivamente de carbono, poseen propiedades muy diferentes. Mientras el diamante es un material que es un buen aislante eléctrico, es transparente y es un mineral natural de una elevada dureza, el grafito en cambio, es un material negro, opaco, con una conductividad eléctrica notable y de una dureza mínima. Estas diferencias en sus propiedades, son motivadas por cómo los átomos de carbono se ordenan en sus estructuras nanométricas.

El diamante está formado por una estructura compacta de cristales de carbono en hibridación sp^3.

El grafito presenta una apilación de láminas de grafeno, en la que los átomos de carbono están unidos por enlaces covalentes formando una red hexagonal con hibridaciones sp^2, unidas por fuerzas de van der Waals.

Hasta ahora existía un espacio vacío entre las moléculas orgánicas y los materiales de carbono naturales, que se ha ido llenando con la aparición de una gama de nuevos materiales con propiedades sorprendentes y con diversas aplicaciones dentro de la nanotecnología (Georgakilas et ál., 2015).

4.2 FORMAS ALOTRÓPICAS DEL CARBONO

Hay elementos químicos en la naturaleza, que encontrándose bajo las mismas condiciones físicas y la misma composición química, presentan estructuras diferentes que les confieren propiedades diferentes, el carbono es una de ellas. Presentando estructuras y nanoestructuras alotrópicas. Dentro de las primeras, están las ya vistas como el diamante y el grafito, pero existen otras como son las estructuras de escala nanométrica

4.2.1 Lonsdaleíta

4.2.2 Fullereno

4.2.3 Nanodiamantes

4.2.4 Nanotubos de carbono

4.2.5 OLC

4.2.6 Nanofibras de carbono

4.2.7 Nanoconos de carbono

4.2.8 Nanocuernos de carbono

4.2.9 Puntos cuánticos

4.2.10 Grafeno

4.2.11 Nanoláminas de grafeno multicapa

4.2.12 Nanocintas de grafeno

4.2.1 Lonsdaleíta

Es una variante hexagonal del diamante, que posee hibridación sp^3, con una estructura similar a la de la wurtzita[35]. Fue sintetizado por primera vez en 1966, bajo condiciones de presión estática, partiendo del grafito cristalizado. Más tarde se descubrió que estaba presente en meteoritos encontrados en Diablo Canyon, California (Bundy y Kasper, 1967).

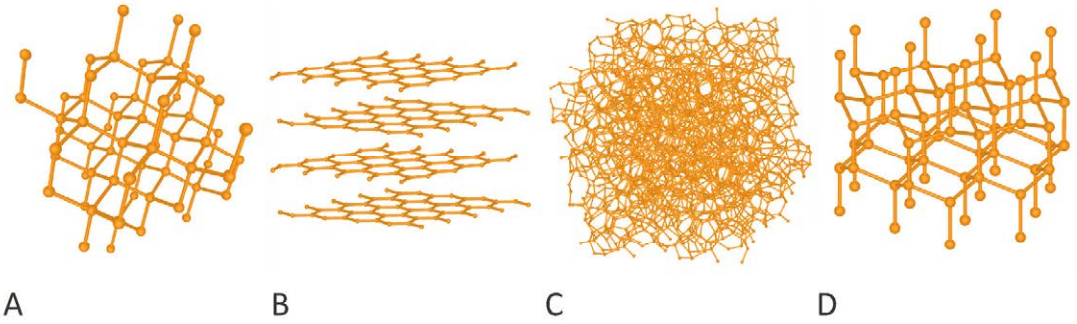


Imagen 4.1 – Imagen de distintas estructuras alotrópicas del carbono: A-diamante; B-grafito; C-carbono amorfo; D-lonsdaleíta. Fuente: Ströck, 2006.

4.2.2 Fullereno

Esta nanoestructura de carbono fue descubierta en 1985, por los químicos Robert Curl, Richard E. Smalley y Harry Kroto (Kroto et ál., 1985), es una estructura esférica denominada fullereno. Una molécula en forma de cúpula geodésica, similar a las creadas por el arquitecto R. Buckminster Fuller, de ahí su nombre (Barrios, 2012).

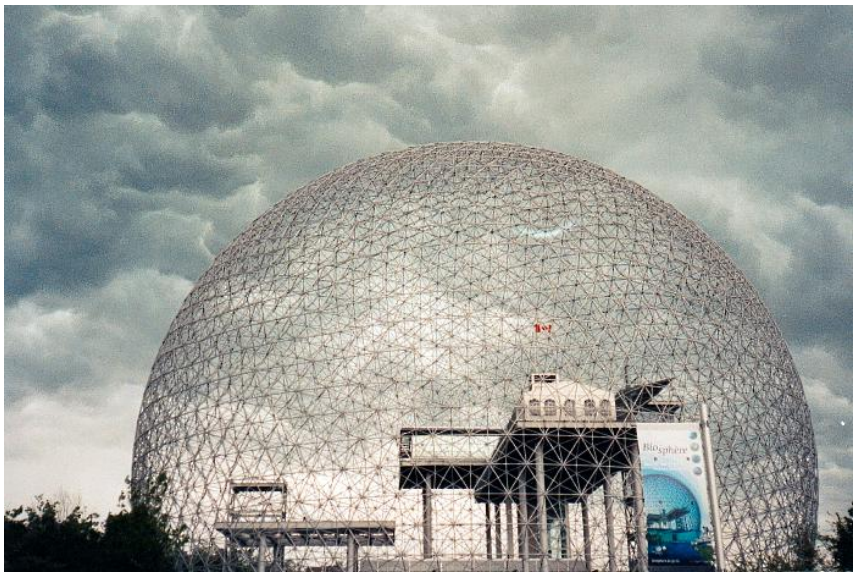


Imagen 4.2 – Imagen de la cúpula geodésica del Pabellón de la Biosfera (Expo 67, Montreal), Buckminster Fuller. Fuente: Stribling, 2013.

[35] Mineral hexagonal de color negro pardusco, (Zn,Fe)S (Lapedes, 1981).

Aparecen como consecuencia de la experimentación que se realizaba con grafito, al que se le sometía a unos procesos de bombardeo con láser.

La molécula C_{60} o buckminsterfullereno, representa el arquetipo de las moléculas fullereno, con un diámetro externo de 0,71 nm. Se la conoce así porque consta de 60 átomos de carbono en hibridación sp^2, dispuestos en una serie de hexágonos y pentágonos para formar una estructura esférica (icoesaedro truncado). Tiene propiedades similares a la de una molécula orgánica.

Después del descubrimiento de esta molécula fueron apareciendo otras con distintos números de átomos que iban desde 20 hasta 600 átomos en su composición.

Los fullerenos se encuentran en el límite entre moléculas y nanomateriales. Se podría hablar de la molécula C_{60} como una molécula orgánica esférica que es soluble en disolventes orgánicos (v.g.-tolueno).

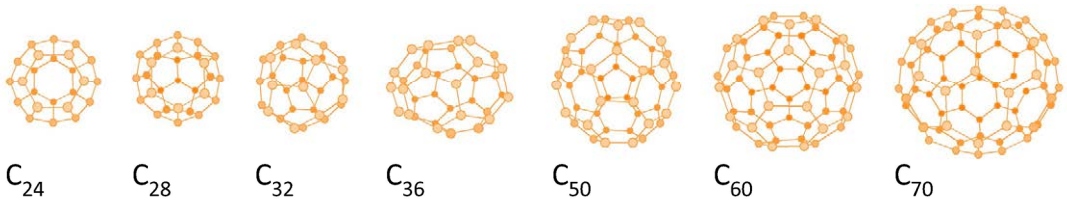


Imagen 4.3 – Imagen de distintos tipos de fullerenos en función del número de átomos de carbono. Fuente: Goldt, 2011.

4.2.3 Nanodiamantes

Otro grupo de nanoestructuras de carbono estudiadas son los nanodiamantes, que consisten en átomos de carbono ordenados en tetraedros en hibridación sp^3 y diámetros en torno a 1-20 nm.

Se produjeron por primera vez en la URSS en 1960 mediante un proceso de detonación. Pero no será hasta 1990, cuando la investigación toma mayor interés, debido a una serie de propiedades descubiertas en ellos.

No son dispersables y se preparan por métodos tipo "*Top-Down*", como la molienda por chorro, la abrasión de microcristales de diamante, la técnica de detonación, CVD, etc.

También se pueden obtener, a partir de un tratamiento térmico aplicado sobre polvo de diamante ultra disperso (UDD, *ultra disperse diamond*) (Kuznetsov et ál., 1994).

Las partículas por encima de 20 nm se comportan como diamantes, pero las partículas con tamaño inferior a 1 nm, se llaman diamantoides y se pueden encontrar producidos de forma natural en depósitos de petróleo.

En la superficie de estos diamantoides se pueden presentar varios grupos funcionales orgánicos (Mochalin et ál., 2012).

4.2.4 Nanotubos de carbono

Los nanotubos, son nanoestructuras de láminas de carbono enrolladas formando un cilindro. Se basan en una red hexagonal de átomos de carbono en hibridación sp^2, cuyos bordes se fusionan formando una estructura cilíndrica. Bajo la designación de nanotubos se engloba una amplia gama de nanoestructuras tubulares.

El nanotubo más simple (SWCNT, *single wall carbon nanotubes*), es el que tiene una sola lámina, con un diámetro aproximado de 0,4-2 nm y varios micrómetros de longitud, con el espacio interior vacío. Se puede considerar la elongación de un fullereno en una dirección, hasta alcanzar una longitud muy superior a un diámetro (Jiménez, 2011).

Existe también una estructura de nanotubo de múltiples paredes concéntricas (MWCNT, *multi wall carbon nanotubes*), como cilindros dentro de cilindros, observando una separación entre ellos, próxima a la distancia entre las capas de grafito.

Estas estructuras cilíndricas, tanto los SWCNTs como los MWCNTs, son sólo de unos pocos nanómetros de diámetro, pero la longitud del cilindro puede alcanzar varias decenas de micras, una relación longitud/diámetro superior a 10.000 (Choudhary y Gupta, 2011).

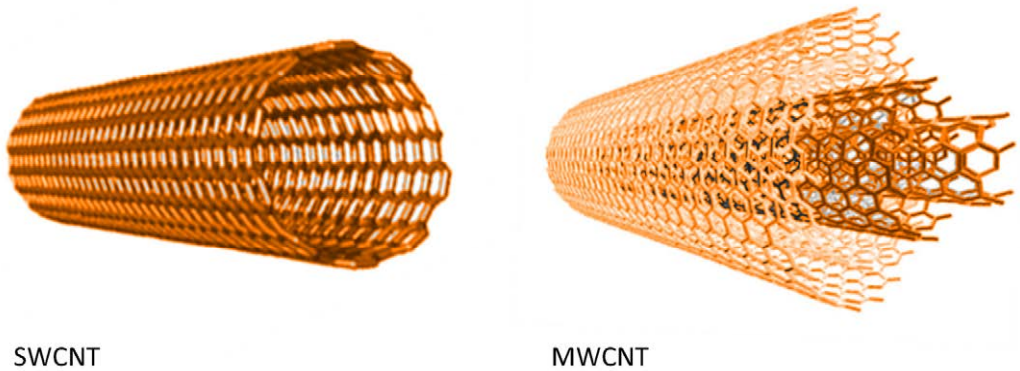


Imagen 4.4 – Imagen esquemática de nanotubos de pared simple y múltiple, presentado varios cilindros coaxiales. Fuente: Choudhary y Gupta, 2011.

El físico japonés Sumio Iijima, del *Tsukuba NEC Laboratory*, descubrió los nanotubos de pared múltiple en 1991, como residuo carbonoso de un reactor de descarga de arco eléctrico (empleados para la producción de fullerenos) y en 1993 descubrió los de pared simple (Iijima et ál., 1993), si bien dichas estructuras ya fueron anticipadas en 1952 por Radushkevich y Lukyanovich.

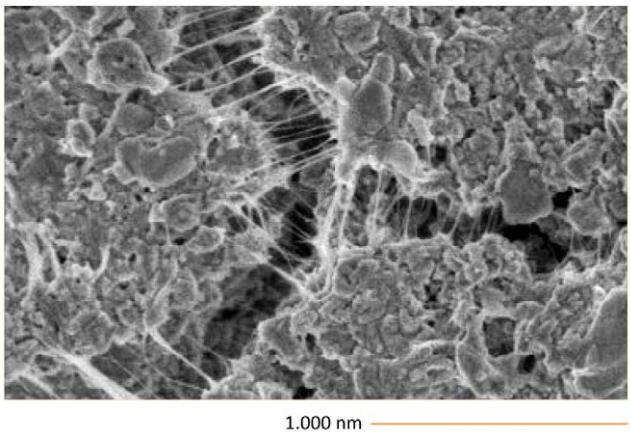


Imagen 4.5 – Imagen SEM de la rotura de una muestra de cemento en cuya composición existen nanotubos de carbono. Fuente: Raki et ál., 2010.

Las propiedades de los nanotubos de carbono (CNTs, *carbon nanotubes*), son completamente distintas de los fullerenos, por lo que sus aplicaciones son también diferentes. La quiralidad (ángulo entre los hexágonos y el eje del nanotubo) es otro de los parámetros claves del comportamiento de los CNTs. Dependiendo de la quiralidad se pueden tener distintos tipos de nanotubos llamados: tipo quiral, tipo zig-zag y patrón sillón.

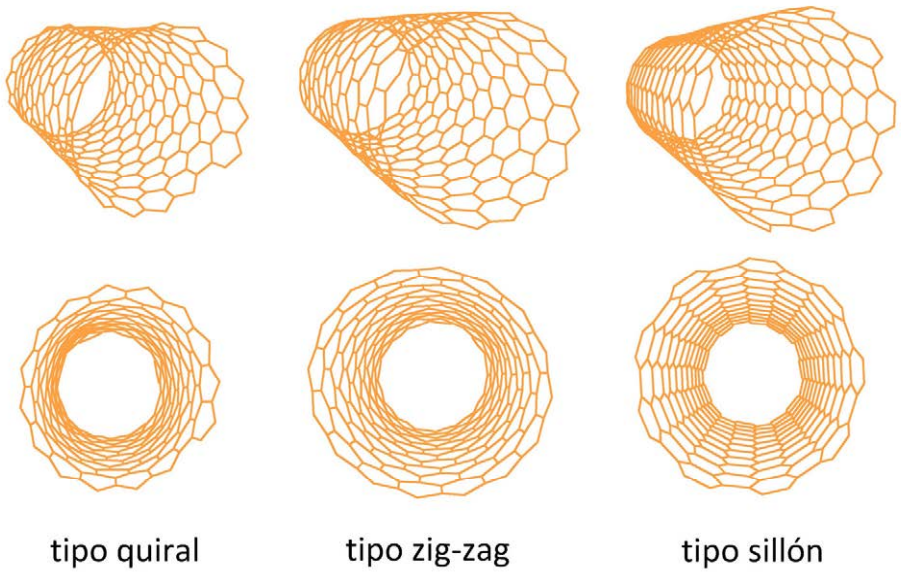


Imagen 4.6 – Tipología de SWCNTs en función de su quiralidad.

Los CNTs no son dispersables en disolventes orgánicos o agua.

Una variante de los CNTs, que han aparecido recientemente, son los CNT-bambú, llamados así por la compartimentación interior de los cilindros que recuerda a la estructura del bambú.

4.2.5 OLC

Se denominan nanoesferas de carbono, o nanoesferas de cebolla, o por su designación en inglés *onion-like carbon* (OLC). Son una variación de los fullerenos, donde varios fullerenos concéntricos se agrupan formando un solo elemento, creando una compuesto multicapa como la estructura de una cebolla. Fueron identificadas por primera vez por Ugarte. Obtenidos a partir de partículas de hollín de carbono y grafito, sometidas a una intensa radiación de haz de electrones, reorganizándose de forma gradual el material en estructuras cuasi-esféricas, compuestas de armazones de redes hexagonales concéntricas (Ugarte, 1992).

Se pueden obtener, sometiendo a un tratamiento térmico a diamantes ultra dispersos en polvo (2-6 nm) (Kuznetsov et ál., 1994).

4.2.6 Nanofibras de carbono

Las nanofibras o filamentos de carbono poseen una estructura alargada, formando fibras de diámetro 2-100 nm y una longitud de 5-100 µm. Crean una estructura de fibras orientadas al azar, conectadas entre sí mediante enredos. Se pueden producir a gran escala por descomposición catalítica de ciertos hidrocarburos, sobre pequeñas partículas metálicas de Fe, Co, Ni y algunas de sus aleaciones (Rodríguez, 1993).

Dependiendo de la estructura interna de la nanofibra de carbono se clasifican en:

- Nanofibras de carbono de plaquetas con capas de grafeno dispuestas de manera perpendicular con respecto al eje de la fibra.
- Nanofibras con disposición en espina de pez, que consisten en hojas de grafeno inclinadas al eje de la fibra.
- Nanofibras de carbono en cintas, con capas de grafeno apiladas formando una organización paralela al eje de la fibra.

- Nanofibras de carbono apiladas en línea, con estructura de conos truncados apilados dejando el núcleo hueco.

- Nanofibra de carbono en cono de hélice con una capa de grafito, formando una hélice espiral y con un núcleo interno hueco.

- Nanofibras que crecen a partir de un núcleo, desarrollándose como las patas de un pulpo.

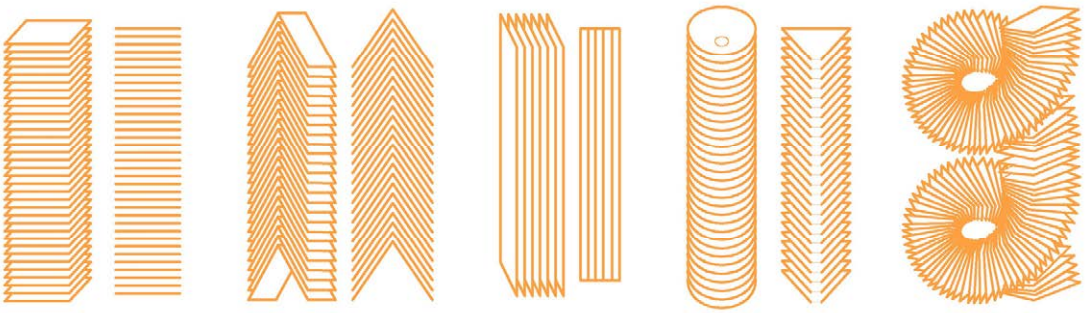


Imagen 4.7 – Dibujos esquemáticas de la tipología estructural de algunas nanofibras de carbono.

4.2.7 Nanoconos de carbono

Son estructuras en forma de cono tubular, cuya superficie está formada por una red hexagonal de átomos de carbono, mientras la punta es redondeada de tipo fullereno.

En 1994 se descubrieron los primeros nanoconos, durante el proceso de obtención de los fullerenos, como resultado de la condensación del vapor de átomos de carbono. La producción a gran escala de nanoestructuras de carbono cónicas, es posible, gracias a la pirolisis de los hidrocarburos, mediante un método que está patentado.

En la Universidad de Hawai, se generaron conos de carbono de tamaño nanométrico por condensación del vapor de átomos de carbono en un sustrato de grafito. Los conos observados tenían hasta 24 nm de longitud y 8 nm de diámetro en la base, formando un ángulo en todos los casos de ≈19° (Ge et ál., 1994).

Krishnan y su equipo determinaron que existen cinco ángulos distintos de formación de nanoconos, que vienen determinados por la morfología de la punta del cono, en función del número de pentágonos que presentan, así los ángulos son 112,9°, 83,6°, 60°, 38° y 19,2°, que corresponden con 1, 2, 3, 4 y 5 pentágonos respectivamente (Naess et ál., 2009).

4.2.8 Nanocuernos de carbono

En 1999 se descubrió un nuevo tipo de partículas de carbono, producidas por la ablación por láser de CO_2 a temperatura ambiente. El producto resultante tiene forma de partículas de grafito en polvo, con un tamaño uniforme de unos 80 nm. Cada partícula individual se compone de muchas nanoláminas de grafeno con forma de vainas agrupadas, semejante a una flor de dalia.

A estas nuevas partículas se les llamó nanocuernos de carbono (SWNH, *single wall carbon nanohorns*). Son variantes de los SWCNTs, cuya punta termina en un cono de unos 20°, conteniendo cinco pentágonos.

Sus propiedades varían según su quiralidad (Iijima et ál., 1999).

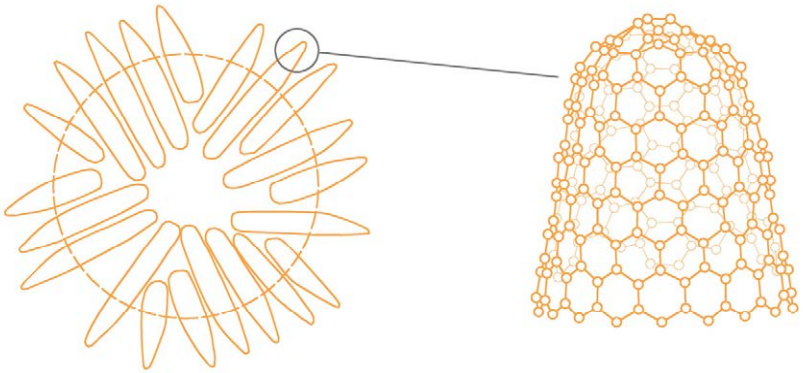


Imagen 4.8 – Detalle del extremo de una de las nanoláminas que conforman el nanocuerno. Fuente: Iijima et ál., 1999.

4.2.9 Puntos cuánticos

Los puntos cuánticos, han generado gran interés desde que se descubrieron en 1980 por Alexy Ekimov. Son nanopartículas de materiales semiconductores. Así aparecen los puntos de carbono, que contienen mezcla de hibridación sp^3 y átomos de carbono sp^2, en diversas proporciones. Son nanopartículas de carbono cuasi-esféricas con diámetros comprendidos entre los 2-10 nm, con un alto contenido de oxígeno y formados por una combinación de grafito y carbono turbo estático, en diversas proporciones volumétricas.

Presentan una fuerte fotoluminiscencia, que depende de su tamaño, de la longitud de onda de la excitación y de la superficie de funcionalización.

Con la aparición del grafeno se han desarrollado puntos cuánticos de grafeno (GQDs, *graphene quantum dots*). Son productos obtenidos por la reducción de una lámina monocapa de grafeno en pequeñas piezas, con dimensiones de unos pocos nanómetros (2-20 nm). Los átomos de carbono se encuentran en hibridación sp^2 (Hossain, 2013).

4.2.10 Grafeno

La última nanoestructura descubierta es el grafeno. Su existencia había sido predicha e identificada en 1962 por Hanns-Peter Boehm (Dreyer et ál., 2010). Su sintetización se consideraba imposible, hasta que en el 2004, Andre Geim y Konstantin Novoselov, lo hicieron posible (Novoselov et ál., 2004).

Por este descubrimiento, en 2010 la Real Academia Sueca de Ciencias les concedió el Premio Nobel de Física.

El motivo de la sintetización del grafeno en último lugar, es porque no se creía que pudiera existir en condiciones normales una estructura bidimensional sin deteriorarse.

Los físicos L. Landau y R. Peierls demostraron matemáticamente, que un cristal bidimensional no sería estable en condiciones normales de presión y temperatura, ya que las fluctuaciones térmicas harían inviable cualquier estabilidad estructural. Posteriormente Mermin, Wagner y Hohenberg extenderían esta conclusión a todos los sistemas bidimensionales, estableciendo que no podía existir orden de largo alcance en dos dimensiones.

Sin embargo con el descubrimiento de Geim y Novoselov, se demostró que no era así, debido a los defectos estructurales que presentaban estas láminas (vacantes, defectos intersticiales, micro-roturas, impurezas, corrugaciones y dislocaciones), los cuales garantizaban su estabilidad (Geim y Novoselov, 2007).

Con el descubrimiento del grafeno, se contempló la posibilidad de que otras estructuras bidimensionales también eran posibles, sintetizándose cristales en láminas de nitruro de boro, seleniuro de niobio, disulfuro de molibdeno, etc., mediante exfoliación de cristales (Cortijo, 2007).

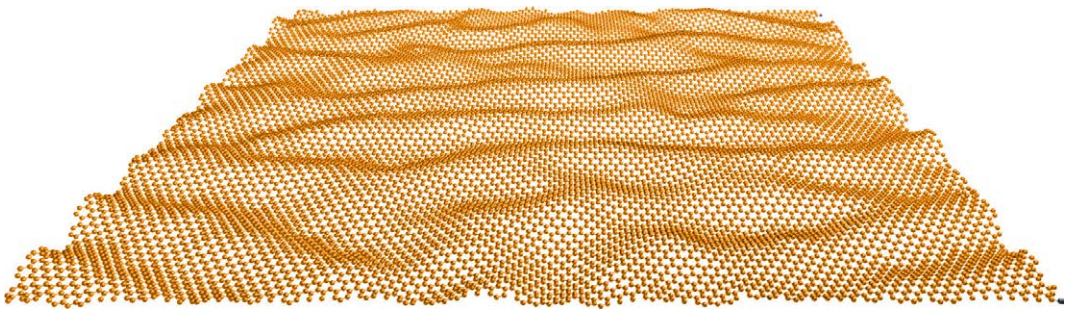


Imagen 4.9 – Imagen de las corrugaciones de una lámina de grafeno. Fuente: University of Texas at Austin, 2010.

La obtención de las primeras láminas de grafeno, se realizaron mediante exfoliación micromecánica del grafito, aprovechándose de las débiles interacciones cohesivas entre los planos atómicos que forman este material (Novoselov et ál., 2004).

La estructura del grafeno está constituida por átomos de carbono dispuestos de forma laminar, donde cada átomo de carbono se conecta a otros tres átomos de carbono mediante enlaces covalentes conformando una red hexagonal, en hibridación sp^2.

El grafeno es la unidad básica estructural de otros alótropos del carbono, por ser este, el artífice de la formación de la mayoría de las alotropías del carbono, ya que una lámina de grafeno enrollada sobre sí misma de forma esférica forma un fullereno, una lámina de grafeno enrollada de forma cilíndrica forma un CNT, una apilación de láminas de grafeno forma el grafito, etc.

La calidad del grafeno depende del método de obtención que se haya seguido, una mala calidad conlleva una pérdida de sus propiedades.

El grafeno se divide a su vez en varias subclases, en función del número de láminas y de los grupos funcionales existentes en su superficie.

4.2.11 Nanoláminas de grafeno multicapa

Denominados también MGNs (*multilayer graphene nanosheets*), consisten en una apilación de entre 2 y 10 monoláminas de grafeno. Sus propiedades son similares a las del grafeno, pudiendo ser dispersadas en disolventes orgánicos, formando suspensiones transparentes y estables.

4.2.12 Nanocintas de grafeno

Las nanocintas de grafeno (GNR, *graphene nanoribbons*) son tiras bidimensionales de láminas de grafeno, de pocos átomos de anchura y un átomo de espesor. Actualmente son objeto de numerosas investigaciones, la mayoría de los estudios se han basado en el desarrollo de cintas a partir del desplegado de CNTs. Se describen como una tira de carbono, con hibridación sp^2. Sus propiedades electrónicas dependen del acabado de sus bordes.

Actualmente se conocen tres tipos de nanocintas de grafeno, en función de la terminación de su borde: tipo sillón (AGNR, *armchair graphene nanoribbons*), tipo zig-zag (ZGNR, *zigzag graphene nanoribbons*) y tipo quiral.

A veces, puede darse una combinación de tipos, tales estructuras se les denominan cintas de grafeno híbrido.

Si se presentan las cintas apiladas, estaríamos hablando de nanocintas grafíticas (Santos, 2012).

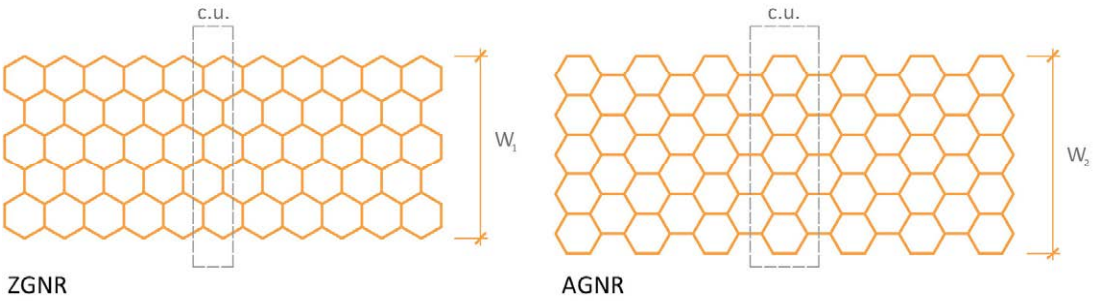


Imagen 4.10 – Estructura geométrica de dos GNR: nanocinta en zig-zag (izquierda) y nanocinta tipo sillón (derecha). Indicándose los dos tipos de celda unidad y la anchura W de cada una de ellas. Fuente: Santos, 2012.

4.3 DERIVADOS DEL GRAFENO

4.3.1 Óxido de grafeno

Durante muchos años se ha discutido sobre la estructura química del óxido de grafeno (GO), esto es debido a la complejidad del material, ya que es un compuesto amorfo no estequiométrico, que varía mucho en función del método seguido para su obtención.

Los primeros modelos, propuestos por Hofmann y Holst, eran láminas cuyas estructuras estaban compuestas por celosías regulares, cuyas unidades se repetían. Ruess propuso en 1946, la incorporación de grupos hidroxilo en el plano basal, lo que justificaría la presencia de hidrógeno en el GO. En 1962, Scholz y Boehm, sugirieron un modelo que eliminaba los grupos epoxi y el éter. Nakajima y Matsuo establecieron un modelo similar al de la estructura del poli-dicarbono monofluoruro $(C_2F)n$. Los últimos modelos se basan en una alternativa amorfa y no estequiométrica, cuyo ejemplo más conocido es el de Lerf y Klinowski, y es el que se adoptará en esta tesis (Lerf et ál., 1998; Dreyer et ál., 2010).

Por lo tanto, el GO, está formado por una lámina de grafeno en la que hay presencia de grupos funcionales oxigenados, donde muchos de sus átomos de carbono han pasado de tener una hibridación sp^2 a sp^3. Manteniendo la mayoría de los átomos una hibridación sp^2, lo que abre un gap de banda tan grande que el material se vuelve eléctricamente aislante. Los grupos funcionales presentes en la superficie de las láminas son los hidroxilos y el epoxi, mientras que en los bordes hay carbonilos y carboxilos.

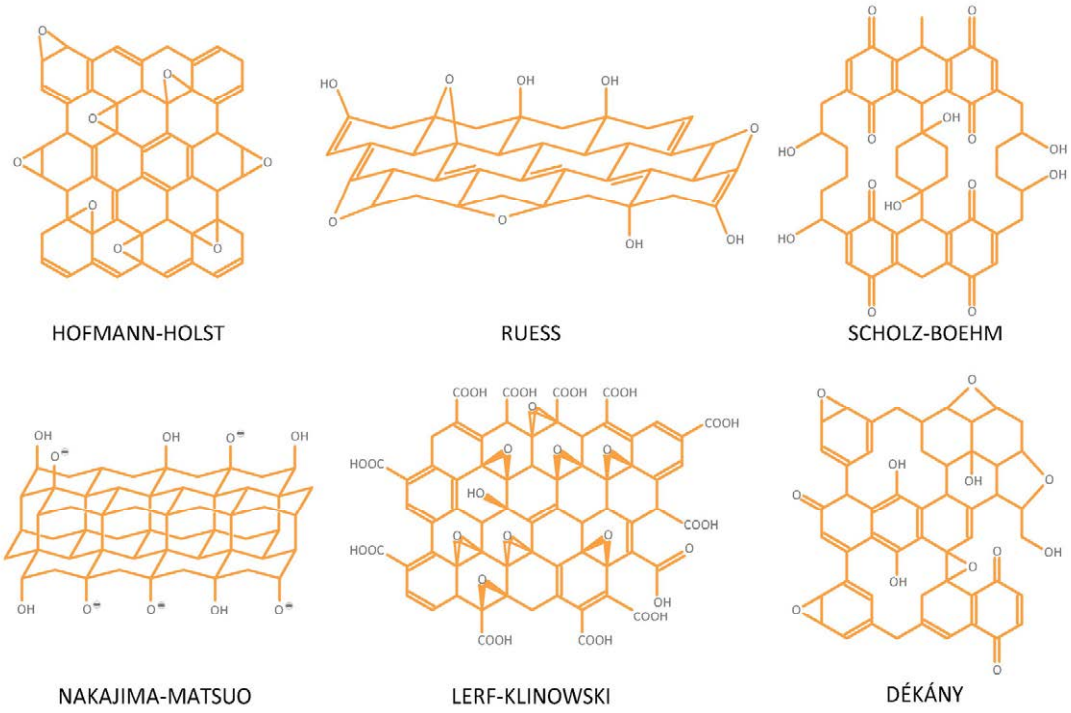


Imagen 4.11 – Esquema resumen de los modelos estructurales propuestos del GO. Hofmann y Holst (1939), Ruess (1946), Scholz y Boehm (1969), Nakajima y Matsuo (1994), Lerf y Klinowski (1998) y Dékány (2006). Fuente: Dreyer et ál., 2014.

Desde el punto de vista químico apenas hay diferencia entre el óxido de grafito y el GO, pero sí estructurales (Low et ál., 2013).

Es un material que se conoce desde 1859 cuando el químico británico B.C. Brodie lo sintetiza, añadiendo clorato de potasio ($KClO_3$) en un vapor que contenía en suspensión grafito y ácido nítrico (HNO_3) (Gao, 2012). Pero será durante los años sesenta del s.XX, cuando Boehm comenzó a realizar estudios sobre exfoliación y reducción.

El GO se sintetiza por varios procesos, el método Brodie, que es el primer método que se uso, el método Staudenmaier, el método Hummers o una combinación de ellos. Los tres métodos implican la oxidación de grafito. Brodie y Staudenmaier utilizan los mismos agentes para el proceso (Zhu et ál., 2010). Hummers, utiliza permanganato de potasio, nitrato de sodio y ácido sulfúrico (Hummers y Offeman, 1958)).

Actualmente se sintetiza con productos químicos como el permanganto potásico, ácido sulfúrico concentrado y ácido fosfórico, obteniéndose variaciones en sus grupos funcionales dependiendo del producto usado.

La presencia de grupos oxigenados en el GO, favorece su dispersabilidad coloidal en medio acuoso y orgánico, además de facilitar la posible combinación con materiales, como partículas metálicas y polímeros.

La experimentación ha determinado que la energía superficial del grafeno, es sólo de 46,7 mJ/m^2, esto supone una mala dispersión en la matriz polimérica, disminuyendo las propiedades mecánicas resultantes. Por el contrario, el GO, tiene una energía superficial de 62,1 mJ/m^2, lo que provoca que la oxidación y/o funcionalización (introducción de defectos) del grafeno, ayuda a mejorar su dispersión en un polímero matriz, pero perdiendo conductividad en los nanocompuestos resultantes (Mukhopadhyay y Gupta., 2011).

Gracias a su dispersabilidad, es un material utilizado como punto de partida para la obtención de otras variantes del grafeno, por lo que es un material ideal para componer materiales híbridos en numerosas aplicaciones: catalizadores, biosensores, materiales de refuerzo estructural, etc.

4.3.2 Óxido de grafeno reducido

El GO permite perder sus grupos funcionales, mediante reducido y/o funcionalizado, obteniéndose el óxido de grafeno reducido (rGO, *reduced graphene oxide*), que se caracteriza por tener un menor contenido en oxígeno y la recuperación parcial del grafeno (Erikson et ál., 2010). Presentando una mayor conductividad eléctrica que el GO y con un carácter hidrofóbico, en lugar del carácter hidrofílico del GO. A diferencia del GO, sus láminas tienden a aglomerarse formando agregados (Jiménez, 2011).

El rGO, es una alternativa frente a las muestras de grafeno producidas por otros métodos, ya que su costo de producción es más económico, sin embargo la calidad estructural baja algo.

Esta reducción del GO, se puede obtener por diversos métodos como: la reducción química, empleando agentes reductores como la hidrazina, dimetilhidrazina, borohidruro de sodio, ácido ascórbico, etc.; el tratamiento térmico, con la consiguiente pérdida de grupos funcionales; o la reducción fotocatalítica.

El grafeno puro presenta mejores propiedades mecánicas que el rGO, debido a que los defectos y grupos funcionales de este último tienden a degradar dichas propiedades, pero precisamente esta presencia de grupos funcionales mejora la interacción interfacial con la matriz, por lo que los esfuerzos son transferidos de forma homogénea, elevando las propiedades mecánicas del conjunto.

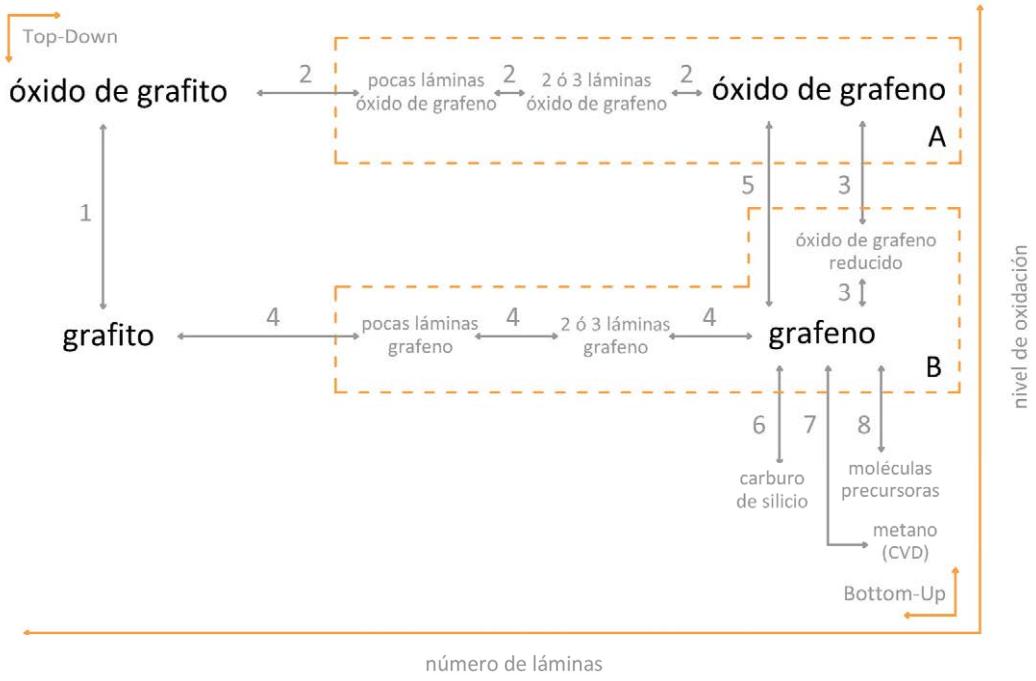


Imagen 4.12 – Esquema de los procesos de obtención de grafeno, GO y rGO; (1) oxidación del grafito a óxido de grafito mediante el método Hummers, Staudenmeier o Brodie; (2) proceso de exfoliación del óxido de grafito a GO, en una suspensión coloidal de agua por sonicado y agitación; (3) reducción del GO por reacción química, recocido térmico, reducción enzimática o electrodeposición; (4) mecanismo de exfoliación del grafito para dar grafeno; (5) oxidación de láminas de grafeno para obtener GO; (6) descomposición térmica del SiC; (7) crecimiento de láminas de grafeno por CVD; (8) síntesis mediante precursores moleculares. El grupo A tiene un mayor rango de utilidad por sus propiedades ópticas, mientras que el grupo B presenta mejores propiedades eléctricas. Fuente: Kochmann, 2014.

Todas estas alotropías del carbono pueden formar superestructuras combinadas o ser preparadas directamente a partir de precursores adecuados, como los formados por combinaciones 0D, 1D y nanoestructuras de carbono 2D. Pudiendo formar nanocables 1D, películas delgadas 2D, microesferas 3D, aerogeles de carbono y muchos más materiales interesantes. Por lo que las nanoestructuras de carbono pueden ser consideradas como puentes entre la nanociencia y las microarquitecturas que se utilizan en el desarrollo de todo tipo de dispositivos.

Con la continua aparición de nuevas investigaciones, han surgido nuevas variaciones del grafeno, como es el caso del grafano, aunque ya no son propiamente alotropías del carbono, puesto que contienen otras moléculas distintas al carbono. En concreto, el grafano, se compone de láminas de grafeno en combinación con átomos de hidrógeno.

Micrografías SEM de alótropos del carbono; escala comparativa en nm.

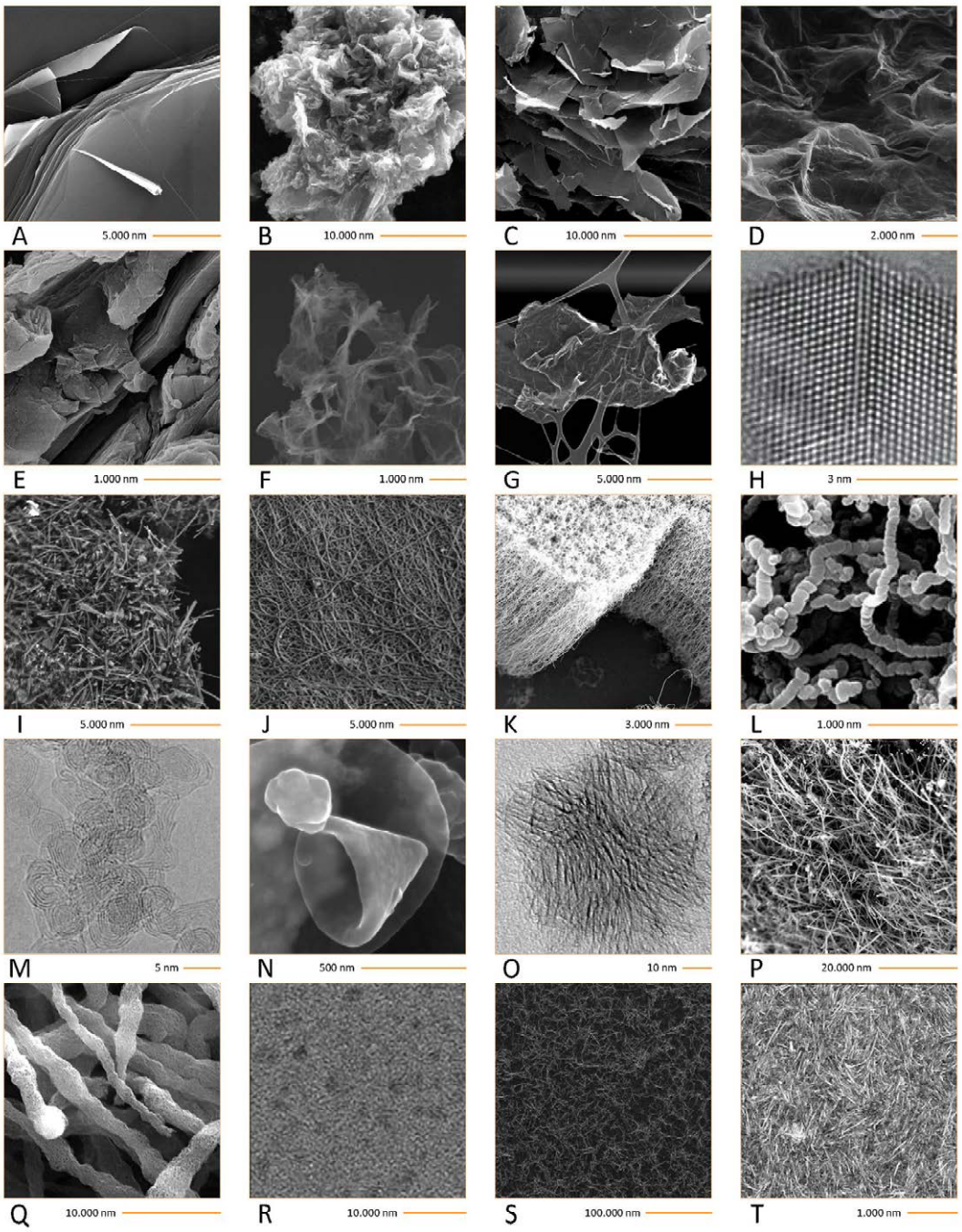


Imagen 4.13 – Micrografías SEM; A – láminas de grafito (Elte, 2013); B – grafeno (Sinc, 2013); C.- nanoláminas de grafeno (US-Nano, 2015); D – GO (Rutgers, 2014); E – GO (Royal Elite, 2015); F, G – rGO (Graphene Supermarket, 2015); H – Nanodiamantes (Mochalin et ál., 2012); I,J – Nanotubos de carbono (Delong America, 2012); K – Nanotubos de carbono (Ligett, 2011); L – Nanotubos de carbono helicoidales (Cheap Tubes, 2015); M – OLC (Nanoscale Science & Nanotechnology Group, 2015); N – Nanoconos (Elte, 2015); O – Nanocuernos (Graphene Supermarket, 2015); P - Nanofibras (Puiu, 2015); Q – Nanofibras (Lee e IM, 2010); R – Puntos cuánticos de carbono (Photonics, 2012); S – Nanocintas (Boyd, 2014); T – Nanocintas (Nanotechweb, 2011).

4.4 CLASIFICACIÓN DE LOS NANOALÓTROPOS DEL CARBONO

Para la sistematización de los nanoalótropos del carbono existen varias clasificaciones:

4.3.1 Clasificación por tipo de enlace covalente

4.3.2 Clasificación por categoría morfológica

4.3.3 Clasificación por dimensionalidad

4.4.1 Clasificación por tipo de enlace covalente

En función de la organización de los enlaces covalentes que unen sus átomos de carbono, de esta manera se tienen tres tipos:

Hibridación sp

Serían aquellas estructuras lineales como los carbinos que son sólidos de color blanco constituidos por átomos de carbono con hibridación sp. Existen dos variantes: poliino[36] y policumuleno[37] (Díez, 2007). La chaoíta es otro alótropo con hibridación sp descubierta en un meteorito.

Hibridación sp^2

Son nanoestructuras que se obtienen por enlaces de sus átomos de carbono en hibridación sp^2. Se encuentran densamente unidas en una red cristalina hexagonal (que es la red característica de este tipo de hibridación), tipo panel de abeja. Si bien pueden llegar a contener átomos de carbono con hibridaciones sp^3 en defectos o bordes. Este grupo incluye fullereno, grafeno, nanoláminas de grafeno, CNTs, nanoesferas de carbono (OLC) y puntos de carbono.

Hibridación sp^3

En este grupo se mezclan las hibridaciones sp^3, que son mayoritarias, con hibridaciones sp^2 en diversas proporciones, y se dan además mezclas de regiones amorfas con grafito.

En la actualidad los nanodiamantes y la lonsdaleíta, son los únicos elementos conocidos de este grupo, sin embargo algunos puntos de carbono con estructuras nanografíticas podrían llegar a ser considerados como miembros. Este grupo se caracteriza por no estar constituido por láminas de grafeno.

[36] Hidrocarburo insaturado que contienen dos o más triples enlaces carbono-carbono en sus moléculas (Oxford-Complutense, 1999).

[37] Hidrocarburo instaurado del grupo de los carbinos, junto con el poliino, constituidos por átomos de hibridación sp, formando una estructura lineal (=C=C=C=C=).

4.4.2 Clasificación por categoría morfológica

De acuerdo con la categoría morfológica de las nanoalotropías de carbono se tienen:

Morfología hueca

La primera categoría de esta clasificación contendría a las nanoestructuras huecas, que pueden llegar a albergar moléculas huésped, tales como metales u otras nanoestructuras.

Los fullerenos y los CNTs estarían dentro de esta clasificación.

Morfología compacta

Serían aquellas que por su robustez impedirían la posibilidad de alojamiento de una molécula/s o nanoestructuras en su interior. Ejemplo de esta clasificación serían los nanodiamantes, puntos de carbono y las OLC.

Se podría decir que el grafeno estaría dentro de esta categoría, ya que no tiene la posibilidad de albergar nada en sus espacios internos.

4.4.3 Clasificación por dimensionalidad

Una última clasificación sería por la dimensionalidad de las estructuras, en función de si alguna de sus dimensiones supera los 100 nm. Este enfoque distinguiría entre:

Nanoestructuras de carbono 0D

Tales como fullerenos (es la nanoestructura de carbono más pequeña), estructuras OLC, puntos de carbono y nanodiamantes.

Nanoestructuras de carbono 1D

Como CNTs y nanofibras de carbono.

Nanoestructuras 2D

Grafeno, nanocintas de grafeno y grafenos de pocas capas.

Nanoestructuras 3D

Al ser las tres dimensiones superiores a 100 nm, se considera que ya no son propiamente nanoalotropías, por lo que pasarían a ser alotropías.

4.5 PROPIEDADES DEL GRAFENO

Al conseguir aislar de forma estable el grafeno, se hizo posible estudiar experimentalmente este material suscitando un gran interés en toda la comunidad científica, por las increíbles propiedades que ha resultado tener y las posibilidades que estas ofrecen, a numerosas investigaciones en curso.

A continuación se describen las propiedades más destacadas.

4.5.1 Propiedades electrónicas

Los materiales se clasifican según su capacidad para permitir el desplazamiento de campos eléctricos en conductores, no conductores y semiconductores. El grafeno es un material que no se encuentra integrado en ninguno de estos tres grupos, sino que se encontraría en un cuarto grupo, que estaría situado, por su comportamiento electrónico, entre los conductores y los semiconductores.

El carbono posee una configuración electrónica $1s^2 2s^2 2p^2$, por lo que su última capa queda incompleta y necesita de un cuarto enlace para completarla. El grafeno está compuesto exclusivamente por átomos de carbono enlazados entre sí por orbitales de hibridación sp^2, formando una red cristalina hexagonal, mediante tres enlaces covalentes coplanares, por cada átomo de carbono, y un cuarto enlace más débil que es perpendicular al plano.

La estructura del grafeno ocasiona que los orbitales p_z no hibridados, den lugar a la aparición de electrones deslocalizados en el plano basal del grafeno.

Estos electrones son los que determinan las propiedades electrónicas del grafeno, como el hecho de ser un material semiconductor con un gap de banda cero y con una elevada conductividad eléctrica, llegando a tener una movilidad de carga de 20 m^2/Vs (Bolotin et ál., 2008). La presencia de impurezas y defectos, van a inhibir esta movilidad de los portadores de carga (Dhiman et ál., 2014).

4.5.2 Propiedades ópticas

Una sola lámina, sin defectos, de grafeno absorbe un 2,3% de la luz en una amplia gama de longitudes de onda, por lo que tiene una transparencia del 97,7%.

Otra propiedad óptica que posee es la fotoluminiscencia, siendo posible conseguir derivados fotoluminiscentes del grafeno.

La combinación de propiedades eléctricas y ópticas ofrece nuevas posibilidades a distintas aplicaciones en fotónica y optoelectrónica, como: pantallas táctiles, diodos emisores de luz, sensores químicos, células fotovoltaicas orgánicas, LEDs orgánicos, etc (Zhu et ál., 2010; Liu y Zhang, 2015).

4.5.3 Propiedades mecánicas

El grafeno posee teóricamente, sin presencia de defectos ni impurezas, unas propiedades mecánicas superiores a cualquier otro material.

Los valores del módulo de Young obtenidas, alcanzan el orden de 1 TPa y resistencias a tracción cercanas a 130 GPa para deformaciones de 0,25%, esto le hace ser un material ideal como refuerzo de materiales compuestos (Lee et ál., 2008).

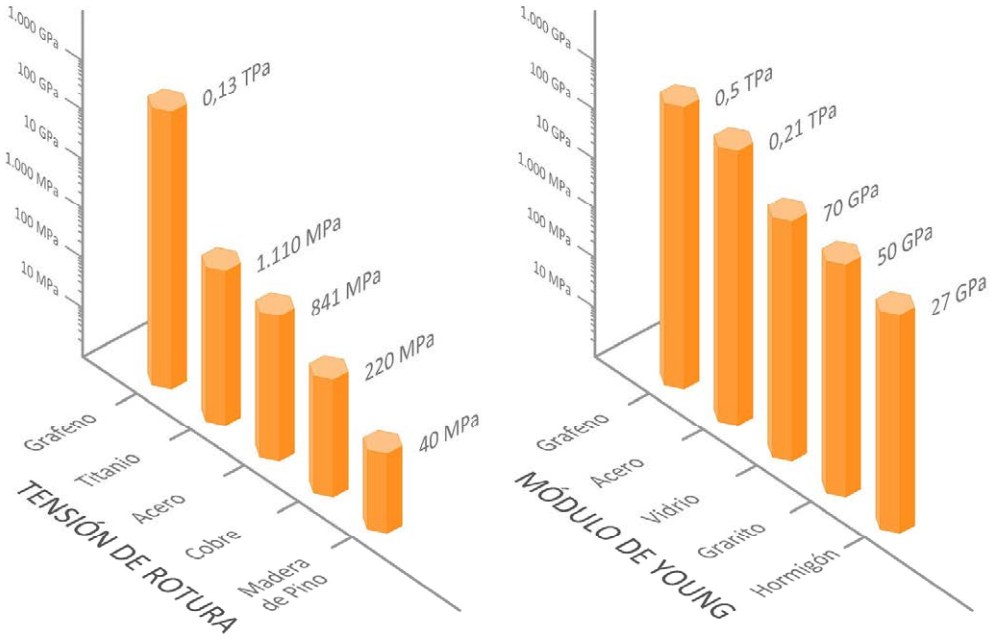


Gráfico 4.1 – Gráfico logarítmico de las propiedades mecánicas del grafeno comparadas con otros materiales empleados en la construcción (Fuente: Crane et ál., 1997).

4.5.4 Propiedades físicas

El grafeno es un material cuasi-bidimensional (Geim y Novoselov, 2007), de muy baja densidad (0,77 mg/m^2) y por tanto con una gran área superfical específica de aproximadamente 2.600 m^2/g, lo que le convierte en un excelente candidato para aplicaciones de almacenamiento de energía.

La experimentación sobre el grafeno ha demostrado que la red hexagonal de átomos de carbono que conforma al grafeno, puede estirarse de forma reversible, hasta un 10%, cuando la mayoría de los sólidos dejan de ser estables para deformaciones inferiores al 3% (Glez. Carmona et ál., 2010).

Como se ve, las láminas monocapas de grafeno son sumamente flexibles, además de ser impermeables a los gases, incluso al de helio que es el más pequeño, comportándose como una barrera impermeable de tan sólo un átomo de espesor (Bunch et ál., 2008).

4.5.5 Propiedades térmicas

Los dispositivos electrónicos para su buen funcionamiento necesitan disipar una gran cantidad de calor, por lo que las propiedades térmicas de sus constituyentes son un factor clave.

Los alótropos del carbono son hibridaciones sp^2, como el grafito y los CNTs, poseen elevadas conductividades térmicas debido a sus fuertes enlaces covalentes. Alcanzándose para los CNTs valores de 3.500 W/mK. Hay que pensar que en el empleo de dispositivos electrónicos, estos tienden a ser cada vez más pequeños, por lo que es muy importante que disipen rápidamente el calor.

El grafeno puro (libre de defectos), ha llegado a alcanzar valores de 5.000 W/mK, pero factores como el sustrato sobre el que está depositado el grafeno, la homogeneidad estructural y las impurezas modifican sustancialmente estos valores (Balandin et ál., 2008).

Metal	Conductividad térmica (W/mK)
acero	45,0
aluminio	209,3
cobre	389,6
latón	85,5
plata	418,7
plomo	34,6

Tabla 4.1 – Tabla comparativa de conductividades térmicas, a temperatura ambiente, de algunos metales empleados en construcción. Fuente: Rose, 1966.

4.5.6 Propiedades químicas

El grafeno es químicamente anisótropo, ya que mientras sus planos basales son muy inertes, sus bordes son altamente reactivos, debido a la presencia de átomos de carbono cuyos enlaces no están saturados.

Al ser el grafeno una estructura laminar, la proporción entre superficie y bordes, le convierten en un material con una baja reactividad química, pero susceptible de sufrir reacciones de oxidación, lo que hace posible la aparición de un derivado importante del grafeno como es el GO. Las impurezas tanto en el grafeno como en el GO o cualquier otro producto, puede tener un efecto catalítico, aumentando la reactividad. Otro aspecto importante es la superficie laminar del grafeno, que no es completamente plana, existiendo pequeños pliegues o corrugaciones, que en función de su curvatura y su tensión, afectan de una manera directa a la reactividad (Geim et ál., 2009).

4.6 PROPIEDADES ADICIONALES DE LAS LÁMINAS DE GRAFENO

Como se ha comprobado el grafeno posee unas propiedades extraordinarias, entre estas cualidades se encuentran también la actividad antimicrobiana, una protección del sustrato frente a la corrosión y una eficacia amplificadora del TiO_2, en su función fotocatalítica.

4.6.1 Grafeno antibacteriano

Uno de los factores más importantes de degradación de pinturas en lugares de ambientes muy húmedos, es el deterioro por la formación de biopelículas, siendo especialmente susceptibles a la decoloración superficial causada por el crecimiento microbiano, y si no se controla puede llegar a conducir a patologías tales como el agrietamiento, la descamación y la penetración del agua en el sustrato subyacente (Shirakawa et ál., 2011).

El grafeno es un material que no permite el desarrollo de bacterias en su superficie, por lo que se convierte en un elemento de desarrollo en todas aquellas superficies arquitectónicas expuestas a un ambiente muy húmedo o a cualquier tipo de infección (clínicas, hospitales, restaurantes, cocinas, etc.).

La mayoría de las investigaciones se basan en el estudio de la actividad del GO y del rGO (Hu et ál., 2010; Hu et ál., 2011; Liu et ál., 2011; Gurunathan et ál., 2012; Krishnamoorthy et ál., 2012; Liu et ál., 2012; Sawangphruk et ál., 2012; Veerapandian et ál., 2013; Wang et ál., 2013; Chen et ál., 2014; Khan et ál., 2015; Turcheniuk et ál., 2015; Ji et ál., 2016) y no tanto del grafeno puro (Krishnamoorthy et ál., 2012; Li et ál., 2012; Sasidharan et ál., 2012; Zhou et ál., 2012; Li et ál., 2013), por ser los primeros compuestos muchos más activos frente a la acción de las bacterias (Gago et ál., 2016).

Existiendo dos líneas de investigación sobre las posibilidades del grafeno y su efecto bactericida, dividiéndose en: la experimentación que expone directamente a las láminas derivadas del grafeno frente a las bacterias y la experimentación que lo estudia sobre combinado con un sustrato o dopando a otro material[38].

4.6.1.1 Grafeno - bactericida

En el Shanghai Institute of Applied Physics se preparó en 2010, una suspensión de derivados de grafeno (GO y rGO) sobre un sustrato de papel, comprobándose el efecto bacteriostático y bactericida que ejercen sobre las bacterias Gram-positivas y Gram-negativas, alcanzando niveles de mortandad superiores al 90%. El equipo de Hu et ál., determinó que las bacterias morían debido al efecto de estrés oxidativo que las láminas de GO y rGO ejercían sobre la superficie de las bacterias, lo que provoca la pérdida del citoplasma y la consiguiente muerte, determinando una mayor actividad en las láminas de GO sobre las de rGO (Hu et ál., 2010).

En 2012, se realiza un estudio comparativo entre materiales de base grafito y variantes del grafeno, aplicando sobre ellos bacterias del tipo Escherichia coli, determinando que la dispersión de GO era la que presentaba mayor actividad antibacteriana seguido del rGO. Demostrando con esta experimentación que el contacto directo entre las láminas de GO y de rGO con la superficie de las bacterias, afectan a su integridad, provocando la rotura de la envolvente celular y, por tanto, la pérdidad de su contenido intracelular, lo que conlleva la muerte de la bacteria (Liu et ál., 2011).

El equipo de Akhavan y Ghaderi, comprobaron los mismos efectos que provocaban las láminas de GO sobre las colonias de Escherichia coli, comprobando que efectivamente las bacterias se veían afectadas por la acción de los grupos funcionales de las láminas de GO, determinando que en aquellas zonas donde la mortandad había sido más alta, las láminas de GO se habían reducido perdiendo grupos funcionales (Akhavan y Ghaderi, 2012).

[38] En el capítulo 15 de la presente tesis, se recoge una publicación del autor en la Revista Ingeniería de Construcción en el que se desarrollan estos aspectos.

En la Universidad Nacional de Jeju (República de Corea del Sur) se compararon el efecto de las láminas de GO sobre dos tipos de bacteria: Escherichia coli (Gram-negativa) y Streptococcus iniae (Gram-positiva). Determinándose que el efecto de las láminas de GO inhibe el crecimiento de las colonias. El equipo de Krishnamoorthy et ál., determinó que los radicales libres de hidroxilo que proporcionaban las láminas de GO atacaban las paredes celulares de las bacterias, provocando daños irreparables, es decir, el estrés oxidativo que provocan las láminas conlleva la muerte de las bacterias. Se determinó, también, que para bajas concentraciones de GO las Gram-positivas se ven afectadas mucho más que las bacterias Gram-negativas (Krishnamoorthy et ál., 2012).

Las bacterias Pseudomonas aeruginosa (Gram-negativa) se sometieron a la acción de las láminas de GO y rGO, comprobándose su actividad antibacteriana, siendo superior la del GO sobre el rGO y siendo más activa cuanto mayor era la concentración. Causando, para ambas tipos de láminas, un estrés oxidativo y la fragmentación del ADN, lo que provoca la muerte de las bacterias (Gurunathan et ál., 2012).

4.6.1.2 Grafeno – material compuesto

Gracias a las numerosas investigaciones realizadas, se han comenzado a definir los factores que influyen en la actividad antibacteriana, desde la actividad de cada variante de grafeno, su concentración mínima necesaria, su dispersión, el tiempo de exposición, el tamaño de sus láminas y la compatibilidad con el sustrato sobre el que se aplica o se combina.

A través de láminas reducidas de GO se obtiene una envolvente sobre un sustrato de acero inoxidable que se convierte en antibacteriano por la acción del estrés oxidativo combinado con la acción mecánica de los bordes de las láminas. Afectando tanto a bacterias Gram-positivas como a Gram-negativas, siendo estas últimas más resistentes (Akhavan y Ghaderi, 2010).

También se estudió el efecto sinérgico entre el GO y la plata, permitiendo obtener filtros para la depuración de aguas (Sheet et ál., 2013), o su estudio en la actividad antibacterial frente al hongo Fusarium oxysporum y la bacteria Salmonella typhimurium (Gram-negativa) (Fonseca de Faria et ál., 2014).

En 2014 una experimentación con distintos tipos de sustratos determinó que la conductividad de la base favorece la acción bactericida al interferir en el proceso de respiración de las bacterias, ya que requieren aceptores de electrones extracelulares y el grafeno es un aceptor de electrones excelente, por lo que las membranas microbianas pueden perder electrones de forma constante, causándoles numerosas alteraciones y la consiguiente muerte (Li et ál., 2014; de la Peña y García-Santos, 2016).

4.6.1.3 Grafeno – pinturas

Los estudios efectuados demuestran la capacidad bactericida del GO y del rGO en cualquier superficie, también en pinturas[39] (Krishnamoorthy et ál., 2014) lo que supone una cualidad añadida a la envolvente arquitectónica.

4.6.2 Protección contra la corrosión

Las láminas nanoatómicas del grafeno han supuesto un elemento más en el estudio de materiales, con posibilidades de actuar como barreras, ante la transmisión de gases o líquidos, protegiendo con ello al sustrato sobre el que se depositaban.

Su compatibilidad con la mayoría de los polímeros ofrece la oportunidad de mejorarlos, dotándoles de esta nueva propiedad.

Como ya se ha mencionado a lo largo de esta tesis, la mayoría de las investigaciones y publicaciones científicas están basadas en el estudio y aplicación del grafeno y sus derivados en distintos dispositivos eléctricos, por ser este el campo donde existe mayor inversión en investigación y desarrollo de nuevos productos.

Esta investigación ha sido focalizada principalmente en dispositivos electrónicos, tales como los diodos orgánicos emisores de luz (OLED, organic light-emitting diodes)[40] son muy vulnerables a la humedad y al oxígeno, por lo que estos dispositivos necesitan encapsularse para protegerse, siendo un método de protección el empleo de polímeros[41] que actúen como barrera contra los gases y los líquidos. Lo que ha permitido desarrollar esta investigación hacia otros campos.

Los polímeros son ligeros, baratos y fácilmente procesables, pero su aplicación como barrera protectora contra la corrosión es a menudo muy limitada, debido a una permeabilidad al vapor de agua relativamente alta (Yoo et ál., 2014).

El estudio del grafeno y sus variantes ha permitido ofrecer una mejora del comportamiento de numerosos polímeros por su compatibilidad con ellos.

[39] Se ha demostrado su eficacia frente a las bacterias Escherichia coli, Staphylococcus aureus y Pseudomonas aeruginosa.

[40] Dispositivo de componentes de naturaleza orgánica y semiconductores que reacciona ante un estímulo eléctrico emitiendo luz por sí mismo, es decir, presenta una actividad electroluminiscente.

[41] Se suelen emplear películas delgadas de polipropileno (PP, *polypropylene*), el tereftalato de etileno (PET, *polyethylene terephthalate*) y el alcohol vinílico (PVA, *polyvinyl alcohol*).

El grafeno puro presenta un comportamiento inmejorable actuando como barrera contra la corrosión, además de presentar otras propiedades únicas como su comportamiento mecánico, su estabilidad térmica y química, su conductividad eléctrica y su alta transparencia. Sin embargo, su empleo presenta una serie de problemas como la dificultad de encontrar láminas sin defectos o su escalabilidad a la hora de obtenerlo en grandes cantidades para su aplicación industrial.

Una alternativa a esto es el empleo de GO y rGO, que presentan más facilidades para su obtención en masa con unas características homogéneas.

El grafeno y sus derivados pueden aplicarse a través de dos rutas principales para su empleo en los polímeros de protección contra la corrosión:

- Una vía sería la transferencia o recubrimiento con una envolvente ultra fina (del grafeno o de uno de sus derivados) sobre el sustrato polimérico.

- La segunda vía sería la incorporación en la matriz polimérica del refuerzo en forma de láminas exfoliadas.

El primer método es inviable para su aplicación en cualquier envolvente arquitectónica, pero no así el segundo, que es el que desarrolla la presente tesis para la mejora de pinturas exteriores en los edificios.

En este segundo método actúa de forma directa la acción impermeable de las pinturas, en cuya composición se encuentra una resina polimérica. La adición de GO y rGO, aunque sea en pequeños porcentajes, supone dotar a la superficie de la pintura de una mayor hidrofobicidad[42], lo que implica que las gotas de agua tengan una menor mojabilidad sobre la superficie (Chang et ál., 2014). Por último, al ser las láminas de GO y rGO impermeables a los gases, por la barrera de energía de alto potencial que presentan sus superficies, obliga a las moléculas de gas a circular por los límites entre las láminas dentro de la matriz, lo que implica recorrer un camino más largo y tortuoso (Topsakal et ál., 2012; Yoo et ál., 2014).

De esta forma una buena homogeneización del refuerzo dentro de la matriz polimérica es fundamental, ya que de otra manera podemos facilitar una corrosión diferencial, lo que sería contraproducente (Schriver et ál., 2013).

[42] En la experimentación realizada en el apdo. 9.6.1 de la presente tesis queda demostrado.

Las investigaciones han determinado su buen funcionamiento y compatibilidad con polímeros en pequeños porcentajes (0,1-1% en peso):

resina acrílica (Romo et ál., 2011: Zhu et ál., 2016), resina alquídica (Krishnamoorthy et ál., 2014; Zhu et ál., 2016), poliuretano (Mo et ál., 2015; Ramezanzadeh et ál., 2015) y resina epoxi (Chang et ál., 2014; Zhang et ál., 2015).

Así como su buen comportamiento ante sustratos de Cu, Fe y Ni (Chen et ál., 2011; Kang et ál., 2012; Lih et ál., 2012; Prasai et ál., 2012; Singh et ál., 2013).

4.6 PROCESOS DE FABRICACIÓN DEL GRAFENO

Cuando los profesores de la Universidad de Manchester, Geim y Novoselov, consiguieron obtener láminas de grafeno por primera vez, lo hicieron mediante exfoliación mecánica, que consiste en la separación mecánica de las láminas de grafito, pero a pesar de ser un método sencillo y que consigue láminas de muy alta calidad, estas son de dimensiones reducidas y con un rendimiento muy bajo.

La calidad del material obtenido dependerá tanto del número de láminas individuales de grafeno (monocapas) como en la ausencia de defectos estructurales e impurezas.

Esto hace que este método no tenga interés para el desarrollo industrial, lo que ha llevado a investigar sobre otros métodos más rentables.

Las posibilidades que ofrece el grafeno, ha permitido generar numerosas investigaciones que desarrollan otros métodos alternativos al de la exfoliación mecánica, más prácticos y efectivos para la producción del grafeno.

Como se vio para la nanotecnología, las alternativas que existen para la producción del grafeno, se basan en dos enfoques, mediante métodos descendentes "*Bottom – Up*" y métodos descendentes "*Top-Down*".

4.7.1 Métodos *Bottom-Up*

Se basan en obtener el grafeno por descomposición de precursores moleculares que generan átomos de carbono, generalmente a alta temperatura, como el método de deposición química en fase de vapor o CVD (*chemical vapor deposition*) o mediante la descomposición de un sólido como el carburo de silicio.

4.7.1.1 Deposición química en fase de vapor

Es un método de crecimiento epitaxial, que consiste en depositar un sólido sobre un sustrato a alta temperatura (800-1000°C), partiendo de precursores moleculares de carbono, que se descomponen y/o recombinan en forma de vapor hasta fijarse en la superficie.

Para la aplicación de este método con grafeno, se utiliza como sustrato base un metal de transición (Ni o Cu), que se calienta y se expone a una atmósfera donde un hidrocarburo se descompone generando átomos de carbono, que se depositan sobre el metal difundiéndose y absorbiéndose. Lo que crea una película de grafeno, una vez fría la superficie metálica. Posteriormente se extrae la película de grafeno mediante la disolución del sustrato.

Se consiguen láminas de espesor monoatómico, en donde menos del 5% tienen más de una capa (Li et ál., 2009).

Las películas obtenidas son transparentes y con una alta flexibilidad, pudiendo operar bajo condiciones de hasta 138° de flexión (Gómez de Arco et ál., 2010).

Este método, permite incorporar un dopante al grafeno en el momento de la creación de la atmósfera, introduciendo otros gases, que contengan nitrógeno, lo que resulta muy útil en dispositivos como baterías de ión litio, supercondensadores o en determinados procesos catalíticos (Fdez. Merino, 2011).

En 2010, se desarrolló un método de producción, en la Universidad Sungkyunkwan de Corea del Sur, mediante la fabricación continua en rollo, lo que permite obtener superficies de la longitud que se desee. Este proceso permite ofrecer láminas de grafeno de grandes dimensiones y de una buena calidad estructural (Bae et ál., 2010).

4.7.1.2 Crecimiento sobre sustratos de carburo de silicio

Consiste en obtener el grafeno de un sustrato de carburo de silicio, por calentamiento al vacío o mediante una atmósfera inerte, a presión atmosférica.

La alta temperatura a la que somete a la muestra de carbono de silicio (unos 1.300°C), provoca la sublimación de los átomos de silicio, además de conseguir la reordenación de los átomos de carbono que se van concentrando en el sustrato, formando láminas de grafeno con una buena calidad estructural (Berger et ál., 2006). Debido a las temperaturas que utiliza, resulta ser un método más caro que el CVD.

4.7.2 Métodos *Top-Down*

Se parten de materiales cuya unidad estructural básica es el carbono, a los que se somete a un procesado para obtener grafeno. Fundamentalmente se parte del grafito como material precursor del grafeno, no obstante existen otros, como nanofibras y CNTs.

4.7.2.1 Procesado mecánico de materiales grafíticos

Se basa en la exfoliación y dispersión del material grafítico en polvo o en medio líquido por medio de ultrasonidos. Las investigaciones desarrolladas para este método, han determinado cuales son los disolventes más eficaces que permiten obtener dispersiones coloidales estables de grafeno. La característica de estos disolventes es tener una energía superficial similar a la del grafito, en torno a los 70-80 mJ/m^2, como el benzoato de bencilo[43] o la N-metil-2-pirrolidona (NMP)[44], mejorando su productividad, gracias a la simplificación del proceso.

El agua no es un disolvente adecuado para la obtención del grafeno, ya que su energía superficial difiere mucho, pero sí es posible crear dispersiones estables de grafeno por exfoliación de grafito en presencia de estabilizadores adecuados, como surfactantes, polímeros o determinadas biomoléculas.

Dentro de este método, existe la posibilidad de partir de los CNTs mediante la rotura de su estructura cilíndrica por oxidación. Consiste en introducir los CNTs en un medio ácido, aplicar el paso de una corriente eléctrica en la disolución, lo que provoca su oxidación.

Este método tiene el inconveniente de no obtener grandes láminas y que no garantiza la obtención exclusiva de monocapas de grafeno, pudiendo aparecer multicapas, por lo que necesitan un procesado posterior (Georgakilas et ál., 2015).

[43] Compuesto sintético producido a partir del ácido benzoico y el alcohol bencílico, se presenta en hojuelas o como líquido oleoso, insoluble en agua, miscible con alcohol. Se utiliza como disolvente del acetato de celulosa, de la nitrocelulosa y del almizcle artificial, ($C_6H_5COOCH_2C_6H_5$) (Barceló, 1976).

[44] Se emplea como intermedio químico y como disolvente del petróleo y resinas. Miscible con agua, (C_5H_9NO) (Lapedes, 1981).

4.7.2.2 Procesado químico de materiales grafíticos

Se procede a la funcionalización covalente del material grafítico con determinados grupos funcionales, lo que da lugar a un derivado que es fácilmente exfoliable y por lo tanto, se puede dispersar en un medio líquido.

El óxido de grafito, es un derivado fuertemente oxigenado del grafito, obtenido mediante procesos oxidativos en medio ácido. Será a partir de 2006 cuando se comience a considerar este material como un precursor del grafeno.

La vitamina C (ácido ascórbico) presenta una capacidad extraordinaria para desoxigenar las hojas del óxido de grafito, obteniéndose grafeno químicamente modificado (Castro Beltrán et ál., 2011).

Existen cuatro métodos de reducción en el procesado químico.

- Reducción por disolvente y agitación ultrasónica
- Reducción térmica
- Reducción fotoinducida
- Reducción electroquímica

Reducción por disolvente y agitación ultrasónica

El óxido de grafito presenta una gran cantidad de grupos funcionales en su composición. Son precisamente estos grupos funcionales los que favorecen la exfoliación de las láminas del óxido de grafito, favoreciendo el aumento de distancia interlaminar y dotándolas de un carácter hidrófobo y polar. Esta hidrofobicidad permite su exfoliación en un medio líquido, caso del agua y de algunos disolventes polares, ayudados por agitación ultrasónica. Obteniéndose con ello, láminas de GO en una dispersión coloidal estable.

Si en esta dispersión coloidal, se eliminan los grupos funcionales utilizando fuertes agentes oxidantes, se obtendrá rGO con una hibridación sp^2.

Este procedimiento no permite la eliminación total de grupos funcionales, por lo que no se obtienen las mismas propiedades que el grafeno puro. Aún así, se puede obtener un alto rendimiento con este proceso. La hidrazina es el más estudiado y utilizado agente reductor en este proceso, permitiendo obtener dispersiones coloidales de grafeno a partir de óxido de grafito. El problema que plantea es su toxicidad, por lo que se han buscado alternativas de reducción, sin embargo, el grado de reducción alcanzado es mucho menor.

Otros agentes reductores usados son el borohidruro de sodio, la hidroquinona[45], fenilendiamina[46] o la hidroxilamina[47], pero también tienen cierta toxicidad para la salud.

Reducción térmica

Otro proceso de reducción consiste en eliminar los grupos funcionales mediante la aplicación de elevadas temperaturas en atmósfera inerte. Esta eliminación de grupos funcionales a alta temperatura provoca la formación de CO y CO_2, lo que conlleva a su vez, la formación de vacantes en la estructura. Pero la masiva presencia de estos grupos favorece termodinámicamente el proceso, por lo que no se hace necesario un elevado gasto de energía (150-250°C).

Este proceso va disminuyendo con la evaporación en forma de gas del CO y CO_2, al ir quedando menos grupos funcionales y perder esta sinergia termodinámica, por lo que a medida que avanza el proceso la energía necesaria para eliminar grupos funcionales es mayor (1.100°C). Para eliminar los grupos funcionales en su totalidad, es necesario temperaturas cercanas a 1.500°C. Temperaturas de 2.000°C, sirven para corregir los defectos estructurales producidos durante la reducción térmica.

Es una reducción térmica, directamente aplicada en una dispersión coloidal en medio líquido. Se realiza en un autoclave con una atmósfera controlada, a alta presión de vapor y a alta temperatura, por encima incluso de la temperatura de ebullición del disolvente a presión atmosférica. El disolvente utilizado puede ser agua u otro disolvente orgánico, pero como los resultados con este método son moderados, se suele combinar con la reducción química, utilizando disolvente y agitación ultrasónica, para mejorar su rendimiento.

Si el disolvente es un agente reductor, conseguimos combinar la reducción química y térmica en un solo proceso. Para estos casos se utiliza: etilenglicol[48], el etanol[49], el 1-butanol[50] o la N-metil-2-pirrolidona (Fdez. Merino, 2013).

[45] Cristal blanco, soluble en agua, en alcohol y en éter. Se obtiene por la oxidación de la anilina a quinona con dióxido de manganeso, para posterioremente reducirlo. Se utiliza en colorantes, en inhibidores y estabilizadores de pinturas y barnices, ($C_6H_4(OH)_2$) (Lewis, 2009).

[46] O diaminobenceno. Es cualquiera de los tres compuestos isoméricos cristalinos que son derivados diamino del benceno. Es soluble en alcohol, en éter, en agua y en cloroformo. Se emplea en la fabricación de colorantes, ($C_6H_4(NH_2)_2$) (Lapedes, 1981).

[47] Cristal incoloro, soluble en alcohol, en ácidos y en agua fría. Se obtiene por descomposición del clorhidrato o sulfato de hidroxilamina. Se utiliza como agente reductor y en síntesis orgánicas, (NH_2OH) (Lewis, 2009).

Reducción fotoinducida

La reducción fotoinducida ocurre mediante la absorción de radiación electromagnética (generalmente UV), por parte de determinadas especies químicas o materiales.

El grafeno, al ser un material que absorbe radiación UV, permite su reducción en una dispersión acuosa simplemente exponiéndola a la luz UV intensa.

Se cree que los electrones fotoexcitados generan una relajación en la estructura laminar, lo que permite la eliminación de grupos funcionales. Los fotocatalizadores[51] se pueden usar también como agentes reductores, ya que al absorber la radiación UV genera la formación de electrones fotoexcitados, lo que favorece la reducción.

Reducción electroquímica

Este método tiene la ventaja de hacerse en un solo paso, es fácil de realizar y se efectúa en condiciones ambientales, mediante la transferencia de electrones que se producen durante el paso de una corriente eléctrica, a través de una celda electroquímica compuesta por un cátodo de GO y un electrodo inerte que actúa como ánodo, ambos dentro de un electrolito.

El cátodo está formado por un sustrato de óxido de estaño e indio, carbón vítreo u otro, sobre el que se ha depositado GO. En función del pH del electrolito se desarrollará el potencial del proceso, mientras más bajo sea el pH, más favorable será la reacción.

Durante el proceso el GO recupera parte de su configuración electrónica sp^2, aunque para un grado óptimo sea necesario aplicarle posteriormente un tratamiento térmico.

Los grupos carboxilo no se consiguen reducir con este método (Low et ál., 2013).

---

[48] O glicol o etanodiol. Compuesto químico que contiene dos grupos hidroxilos. Líquido higroscópico, viscoso e incoloro. Se produce por hidrólisis del epoxietano y se utiliza como anticongelante y como materia prima para la obtención de poliésteres, se utiliza también en pinturas de emulsión de asfalto, (CH_2OHCH_2OH) (Oxford-Complutense, 1999; Lewis, 2009).

[49] Etanol o alcohol etílico. Alcohol incoloro soluble en agua, siendo el principal uso industrial como disolvente aunque también se emplea como fuente de obtención de otros productos químicos, C_2H_5OH (Oxford-Complutense, 1999).

[50] Uno de los dos alcoholes alifáticos siguientes: 1 –butanol ($CH_3(CH_2)_3OH$) es un alcohol primario y el 2-butanol ($CH_3CH(OH)CH_2CH_3$) que es un alcohol secundario. Ambos son líquidos incoloros y volátiles obtenidos a partir de butano y se suelen emplear como disolventes. La fórmula general es C_4H_9OH (Oxford-Complutense, 1999).

[51] Suelen ser partículas de materiales semiconductores como el óxido de titanio, óxido de cinc o el vanadato de bismuto.

Una variante de este método consistiría en utilizar grafito en el cátodo y en el ánodo, utilizando como electrolito una mezcla de agua y líquido iónico, consiguiendo que las láminas de grafeno queden suspendidas en el líquido, que tras secarse puedan redispersarse en disolventes como la dimetilformamida[52] (Fdez. Merino, 2013).

[52] Líquido incoloro miscible en agua, que se emplea como disolvente de compuestos orgánicos, ($HCON(CH_3)_2$) (Oxford-Complutense, 1999).

4.8 REFERENCIAS

4.1 – AKHAVAN, O., GHADERI, E. Escherichia coli bacteria reduce graphene oxide to bactericidal graphene in a self-limiting manner. *Carbon*, apr 2012, vol. 50, nº 5, p.1853–1860.

4.2 – AKHAVAN, O., GHADERI, E. Toxicity of graphene and graphene oxide nanowalls against bacteria. *ACS Nano*, 2010, vol. 4, nº 10, p. 5731-5736.

4.3 – BAE, S., KIM, H., LEE, Y., et al. Roll-to-roll production of 30-inch graphene films for transparent electrodes. *Nature Nanotechnology*, 2010, vol. 5, nº 8, p. 574-578.

4.4 – BALANDIN, A.A., GHOSH, S., BAO, W., et al. Superior thermal conductivity of single-layer graphene. *Nano letters,* 2008, vol. 8, nº 3, p. 902-907.

4.5 – BARCELÓ, J.R. Diccionario terminológico de química*. Ed. Alhambra, segunda edición,* 1976.

4.6 – BARRIOS VARGAS, J.E. Transporte electrónico en grafeno con desorden. *Universidad Nacional Autónoma de México, Instituto de Física*, 2012.

4.7 – BERGER, C., SONG, Z., LI, X., et al. Electronic confinement and coherence in patterned epitaxial graphene. *Science*, 2006, vol. 312, nº 5777, p.1191-1196.

4.8 – BOLOTIN, K.I., SIKES, K.J., JIANG, Z., et al. Ultrahigh electron mobility in suspended graphene. *Solid State Communications*, 2008, vol. 146, nº 9, p. 351-355.

4.9 – BOYD, J. Nanoribbon film keeps glass ice-free. *Rice University News & Media*, 2014

<http://news.rice.edu/2014/09/16/nanoribbon-film-keeps-glass-ice-free-2/> [consultado: 25 de agosto 2015].

4.10 – BUNCH, J.S., VERBRIDGE, S.S., ALDEN, J.S., et al. Impermeable atomic membranes from graphene sheets. *Nano letters,* 2008, vol. 8, nº 8, p. 2458-2462.

4.11 – BUNDY, F.P., KASPER, J.S. Hexagonal diamond a new form of carbon. *The Journal of Chemical Physics*, 1967, vol. 46, nº 9, p. 3437-3446.

4.12 – CASTRO-BELTRÁN, A., SEPÚLVEDA-GUZMÁN, S., DE LA CRUZ-HERNÁNDEZ, W.J., et ál. Obtención de grafeno mediante la reducción química del óxido de grafito. *Ingenierías,* jul-sep 2011, vol. 14, nº 52, p. 34-42.

4.13 – CHANG, K.C., HSU, M.H., LU, H.L., et al. Room-temperature cured hydrophobic epoxy/graphene composites as corrosion inhibitor for cold-rolled steel. *Carbon*, 2014, vol. 66, p. 144-153.

4.14 – CHEAP TUBES. Helical multi-walled carbon nanotubes. *Cheap Tubes*, 2015

<http://www.cheaptubesinc.com/images/Helical-MWNTs-SEM.jpg> [consultado: 25 de agosto de 2015].

4.15 - CHEN, J., PENG, H., WANG, X., et al. Graphene oxide exhibits broad-spectrum antimicrobial activity against bacterial phytopathogens and fungal conidia by intertwining and membrane perturbation. *Nanoscale*, 2014, vol. 6, nº 3, p. 1879-1889.

4.16 - CHEN, S., BROWN, L., LEVENDORF, M., et al. Oxidation resistance of graphene-coated Cu and Cu/Ni. *ACS Nano*, 2011, vol. 5, nº2, p. 1321-1327.

4.17 – CHOUDHARY, V., GUPTA, A. Polyler/carbon nanotubes nanocomposites. *Carbon Nanotubes-Polymer Nanocomposites,* 2011, p. 65-90.

4.18 – CORTIJO FERNÁNDEZ, A. Propiedades físicas de grafeno en presencia de desorden topológico. *Universidad Carlos III de Madrid, Ciencia e Ing. de Materiales e Ing. Química*, 2007.

4.19 – CRANE, F.A.A., CHARLES, J.A., FURNESS, J. Selection and use of engineering materials. *Butterworth-Heinemann*, 1997.

4.20 – DE LA PEÑA BENÍTEZ, P.R., GARCÍA-SANTOS, A. Nanosurface design with antibacterial properties: graphene. *Revista Ingeniería de Construcción*, 2016, vol. 31, nº 3, p. 201-207.

4.21 – DELONG AMERICA. Organic carbon nanotubes. *Delong America Inc.,* 2012

<http://www.lv-em.com/images/web-gallery/SEM/Material-Science/Filaments-and-Whiskers/Organic/Carbon-Nanotubes/Carbon-nanotubes-01.jpg> [consultado: 25 de agosto 2015].

4.22 – DELONG AMERICA. Organic carbon nanotubes. *Delong America Inc.*, 2012

<http://www.lv-em.com/images/web-gallery/SEM/Material-Science/Filaments-and-Whiskers/Organic/Carbon-Nanotubes/Carbon-nanotubes-03.jpg> [consultado: 25 de agosto 2015].

4.23 – DHIMAN, L., DHAMIJA, A. Multifaceted graphene: novelity in electronics. International *Journal of Advanced Research in Electrical, Electronics and Instrumentation engineering,* 2014, vol. 3, nº 9, p. 11807-11811.

4.24 – DÍEZ TASCÓN, J.M. Materiales de carbono: estructuras y formas. *Óptica pura y aplicada*, 2007, vol. 40, nº 2, p. 149-159.

4.25 – DREYER, D.R., PARK, S., BIELAWSKI, C.W., et al. The chemistry of graphene oxide. *Chemical Society Reviews*, 2010, vol. 39, nº 1, p. 228-240.

4.26 – DREYER, D.R., RUOFF, R.S., BIELAWSKI, C.W. From conception to realization: an historial account of graphene and some perspectives for its future. *Angewandte Chemie International Edition*, 2010, vol. 49, nº 49, p. 9336-9344.

4.27 – DREYER, D.R., TODD, A.D., BIELAWSKI, C.W. Harnessing the chemistry of graphene oxide. *Chemical Society Reviews*, 2014, vol. 43, nº 15, p. 5288-5301.

4.28 – ELTE. Carbon nanocones. *Elte Faculty of Science*, 2015

<http://sem.elte.hu/generic/img/galleries/bemutato/11-szen_nanokonusz.jpg> [consultado: 25 de agosto 2015].

4.29 – ELTE. Secondary electron image of graphite layers. *Elte Faculty of Science*, 2015

<http://sem.elte.hu/generic/img/galleries/bemutato/15-HOPG.jpg> [consultado: 25 de agosto 2015].

4.30 – ERICKSON, K., ERNI, R., LEE, Z., et al. Determination of the local chemical structure of graphene oxide and reduced graphene oxide. *Advanced Materials*, 2010, vol. 22, nº 40, p. 4467-4472.

4.31 – FERNÁNDEZ MERINO, M.J. Grafenos preparados por métodos químicos: características y aplicaciones. *Universidad de Oviedo*, 2013.

4.32 - FONSECA DE FAIRA, A., MAZARIN DE MORAES, A.C., MARCATO, P.D., et al. Eco-friendly decoration of graphene oxide with biogenic silver nanoparticles: antibacterial and antibiofilm activity. *Journal of Nanoparticle Research*, 2014, vol. 16, nº 2110.

4.33 - GAGO, I., MOLINA, I., LEÓN, G., et ál. Introducción al estudio de las propiedades antibacterianas del grafeno. *Revista de Pensamiento Estratégico y Seguridad CISDE*, 2016, vol. 1, nº2, p. 87-94.

4.34 – GAO, W. Graphite oxide: structure, reduction and applications. *Rice University, Houston, Texas,* 2012.

4.35 – GE, M., SATTLER, K. Observation of fullerene cones. *Chemical physics letters*, 1994, vol. 220, nº 3, p. 192-196.

4.36 – GEIM, A.K. Graphene: status and prospects. *Science*, 2009, vol. 324, no 5934, p. 1530-1534.

4.37 – GEIM, A.K., NOVOSELOV, K.S. The rise of graphene. *Nature materials*, 2007, vol. 6, nº 3, p. 183-191.

4.38 – GEORGAKILAS, V., PERMAN, J.A, TUCEK, J., et al. Broad family of carbon nanoallotropes: classification, chemistry, and applications of fullerenes, carbon dots, nanotubes, graphene, nanodiamonds, and combined superstructures. *Chemical Reviews*, 2015, vol. 115, nº11, p. 4744-4822.

4.39 – GOLDT, I.V., GUSEV, A.I., IOFFE, I. Fullerene. *Glossary of Nanotechnology and related Terms,* 2011

<http://eng.thesaurus.rusnano.com/upload/iblock/949/fullerene.jpg> [consultado: 20 de agosto de 2015].

4.40 – GOMEZ DE ARCO, L., ZHANG, Y., SCHLENKER, C.W., et al. Continuous, highly flexible, and transparent graphene films by chemical vapor deposition for organic photovoltaics. *ACS nano*, 2010, vol. 4, nº 5, p. 2865-2873.

4.41 – GONZÁLEZ CARMONA, J., HERNÁNDEZ VOZMEDIANO, M.A., GUINEA, F. Electrónica del grafeno. *Investigación y ciencia*, 2010, vol. 408, p. 42-49.

4.42 – GRAPHENE SUPERMARKET. Carbon nanohorns. *Graphene Supermarket*, 2015

<http://tse4.mm.bing.net/th?id=OIP.M3da5feb995a262e55b5119488883c756o0&pid=15.1> [consultado: 25 de agosto 2015].

4.43 – GRAPHENE SUPERMARKET. High surface area reduced graphene oxide 75 mg. *Graphene Supermarket,* 2015

<http://graphene-supermarket.com/images/XC/Reduced%20Graphene%20Oxide/rg0-a4-hi-res.jpg> [consultado: 25 de agosto 2015].

4.44 – GRAPHENE SUPERMARKET. Reduced graphene oxide. *Graphene Supermarket*, 2015

<https://graphene-supermarket.com/images/C/P-RGO.jpg> [consultado: 25 de agosto 2015].

4.45 - GURUNATHAN, S., HAN, J.W., DAYEMET, A.A., et al. Oxidative stress-mediated antibacterial activity of graphene oxide and reduced graphene oxide in Pseudomonas aeruginosa. *International Journal of Nanomedicine*, 2012, 7, p. 5901-5914.

4.46 – HOSSAIN, K. Optical spectroscopy of graphene quantum dots. *Université Pierre et Marie Curie, París, Francia*, 2013.

4.47 - HU, W., PENG, C., LUO, W., et al. Graphene based antibacterial paper. *ACS Nano*, jul 2010, 27, 4(7), p. 4317-23.

4.48 - HU, W., PENG, C., LV, M., et al. Protein corona-mediated mitigation of cytotoxicity of graphene oxide. *ACS nano*, 2011, vol. 5, nº 5, p. 3693-3700.

4.49 – HUMMERS Jr., W.S., OFFEMAN, R.E. Preparation of graphitic oxide. *Journal of the American Chemical Society*, 1958, vol. 80, nº 6, p. 1339-1339.

4.50 – IIJIMA, S., ICHIHASHI, T. Single-shell carbon nanotubes of 1-nm diameter. *Nature*, 1993, vol. 363, p. 603-605.

4.51 – IIJIMA, S., YUDASAKA, M., YAMADA, R., et al. Nano aggregates of single walled graphitic carbon nano horns. *Chemical Physics Letters*, vol. 309, nº 3, p. 165-170.

4.52 - JI, H., SUN, H., QU, X. Antibacterial applications of graphene-based nanomaterials: Recent achievements and challenges. *Advanced drug delivery reviews*, 2016.

4.53 – JIMÉNEZ MANERO, P. Materiales nanoestructurados basados en polinilina, nanotubos de carbono y grafeno. *Universidad de Zaragoza*, 2011.

4.54 - KANG, D., KWON, J.Y., CHO, H., et al. Oxidation resistance of iron and copper foils coated with reduced graphene oxide multilayers. *ACS Nano*, 2012, vol. 6, nº 9, p. 7763-7769.

4.55 - KHAN, M.S., ABDELHAMID, H.N., WU, H.F. Near infrared (NIR) laser mediated surface activation of graphene oxide nanoflakes for efficient antibacterial, antifungal and wound healing treatment. *Colloids and Surfaces B: Biointerfaces*, 2015, vol. 127, p. 281-291.

4.56 – KOCHMANN, S. Graphene as a sensor material. *Fakultät Chemie und Pharmazie der Universität Regensburg, Deutschland,* 2014.

4.57 – KRISHNAMOORTHY, K., JEYASUBRAMANIAN, K., PREMANATHAN, M., et al. Graphene oxide nanopaint. *Carbon,* 2014, vol. 72, p. 328-337.

4.58 - KRISHNAMOORTHY, K., UMASUTHAN, N., MOHAN, R., et al. Investigation of the antibacterial activity of graphene oxide Nanosheets. *Science of Advanced Materials*, 2012, vol. 4, p. 1-7.

4.59 – KROTO, H.W., HEATH, J.R., O´BRIEN, S.C., et al. C60: Buckminsterfullerene. *Nature*, 1985, vol. 318, nº 6042, p. 162-163.

4.60 – KUZNETSOV, V.L., CHUVILIN, A.L., BUTENKO, Y.V., et al. Onion like carbon from ultra-disperse diamond. *Chemical Physics Letters*, 1994, vol. 222, nº 4, p. 343-348.

4.61 – LAPEDES, D.N. Diccionario de términos científicos y técnicos. *Barcelona: Marcombo, edited by Lapedes, Daniel N*., 1981.

4.62 – LEE, C., WEI, X., KYSAR, J.W., et al. Measurement of the elastic properties and intrinsic strength of monolayer graphene, *Science*, 2008, vol. 321, nº 5887, p. 385-388.

4.63 – LEE, Y.S., IM, J.S. Preparation of functionalized nanofibers and their applications. *INTECH Open Access Publisher*, 2010.

4.64 – LERF, A., HE, H., FORSTER, M., et al. Structure of graphite oxide revisited. *The Journal of Physical Chemistry B*, 1998, vol. 102, nº 23, p. 4477-4482.

4.65 – LI, J., WANG, G., ZHU, H. Antibacterial activity of large area monolayer graphene film manipulated by charge transfer. *Scientific Reports*, 2014, vol. 4, nº 4359.

4.66 – LI, Y., LIU, Y., FU, Y., et al. The triggering of apoptosis in macrophages by pristine graphene through the MAPK and TGF-beta signaling pathways. *Biomaterials*, 2012, vol. 33, nº 2, p. 402-411.

4.67 – LI, Y., YUAN, H., BUSSCHE, A., et al. Graphene microsheets enter cells through spontaneous membrane penetration at edge asperities and corner sites*. Proceedings of the National Academy of Sciences*, 2013, vol. 110, nº 30, p. 12295-12300.

4.68 – LI, X., CAI, W., AN, J., et al. Large area synthesis of high quality and uniform graphene films on copper foils. *Science*, 2009, vol. 324, p. 1312-1314.

4.69 – LIGETT, B. Researches find carbon nanotubes have harmful effects on warweways and algae health. *Inhabitat*, 2011

<http://assets.inhabitat.com/wp-content/blogs.dir/1/files/2011/11/Carbon-Nanotube-Pollution-1-537x392.jpg> [consultado: 25 de agosto 2015].

4.70 – LIH, E.T.Y., ZAID, R.M., LING, T.L., et al. Facile corrosion protection coating from graphene. *International Journal of Chemical Engineering and Applications,* 2012, vol. 3, nº 6, p. 453.

4.71 – LIU, M., ZHANG, X. Graphene for next generation optical communication. *SPIE Newsroom*, 2015

<httm:http://spie.org/x88316.xml> [consultado: 23 de agosto 2015].

4.72 – LIU, S., HU, M., ZENG, T.H., et al. Lateral dimension-dependent antibacterial activity of graphene oxide sheets*. Langmuir*, 2012, 28 (33), p. 12364–12372.

4.73 – LIU, S., ZENG, T.H., HOFMANN, M., et al. Antibacterial activity of graphite, graphite oxide, graphene oxide, and reduced graphene oxide: membrane and oxidative stress. *ACS Nano*, 2011, 5 (9), p. 6971–6980.

4.74 – LÓPEZ FERNÁNDEZ, V. Nanomateriales basados en el carbono. *Universidad Autónoma de Madrid, Facultad de Ciencias, Dpto. de Química Inorgánica*, 2009.

4.75 – LOW, C.T.J., WALSH, F.C., CHAKRABARTI, M.H., et al. Electrochemical approaches to the production of graphene flakes and their potential applications. *Carbon*, 2016, vol. 54, p. 1-21.

4.76 – MOCHALIN, V.N., SHENDEROVA, O., HO, D., et al. The properties and applications of nanodiamonds. *Nature nanotechnology*, 2012, vol. 7, nº 1, p. 11-23.

4.77 – MUKHOPADHYAY, P., GUPTA, R.K. Trends and frontiers in graphene-based polymer nanocomposites. *Plastics Engineering*, 2011, vol. 67, nº 1, p. 32-42.

4.78 – NAESS, S.N., ELGSAETER, A., HELGESEN, G., et al. Carbon nanocones: wall structure and morphology. *Science and Technology of Advanced Materials*, 2009, vol. 10, nº 6, p. 065002.

4.79 – NANOSCALE SCIENCE & NANOTECHNOLOGY GROUP. Onion like carbon. *Newcastle University*, 2015

<http://tse3.mm.bing.net/th?id=OIP.Mf22dd04263d16bb8ce466e56e41a125co0&w=152&h=145&c=7&rs=1&qlt=90&o=4&pid=1.1> [consultado: 25 de agosto 2015].

4.80 – NANOTECHWEB. Nanoribbon muscle make good actuators. *Nanotechweb*, 2011

<http://images.iop.org/objects/ntw/news/10/4/4/image1.jpg> [consultado: 25 de agosto 2015].

4.81 – NOVOSELOV, K.S., GEIM, A.K., MOROZOV, S.V. Electric field effect in atomically thin carbon films. *Science*, 2004, vol. 306, nº 5696, p. 666-669.

4.82 - OXFORD-COMPLUTENSE, Diccionarios. Química. *Madrid: Editorial Complutense*, 1999.

4.83 – PHOTONICS. Carbon fibers turned into graphene quantum dots. *Photonics*, 2012

<http://www.photonics.com/images/Web/Articles/2012/1/18/NANO_GrapheneQD3.jpg> [consultado: 25 de agosto 2015].

4.84 - PRASAI, D., TUBERQUIA, J.C., HARL, R.R., et al. Graphene: corrosion-inhibiting coating. *ACS Nano*, 2012, vol. 6, nº 2, p. 1102-1108.

4.85 – PUIU, T. Researchers turn Co2 seized from the air into valuable high tech material. *ZME Science*, 2015.

<http://cdn.zmescience.com/wp-content/uploads/2015/08/carbon-fiber.jpeg> [consultado: 25 de agosto 2015].

4.86 – RODRÍGUEZ, N.M. A review of catalytically grown carbon nanofibers. *Journal of Materials Research*, 1993, vol 8, nº 12, p. 3233-3250.

4.87 – ROSE, R.M. The structure and properties of alloys. *John Wiley & Sons, Inc., New York,* 1966.

4.88 – ROYAL ELITE. Graphene oxide. *Royal Elite New Energy Science & Technology, Shanghai*, 2015

<http://tse1.mm.bing.net/th?&id=OIP.Me2d126a8dad542cdb9a2c7dca101f402o0&w=300&h=300&c=0&pid=1.9&rs=0&p=0> [consultado: 25 de agosto 2015].

4.89 – RUTGERS. Scanning electron microscope images of graphene oxide nanosheets found in aerogels. The Nano materials & Devices Group, *The State University of New Jersey*, 2014

<http://nanotubes.rutgers.edu/img_cool/micro/SEM_aerogel_M.png> [consultado: 25 de agosto de 2015].

4.90 – SANTOS EXPÓSITO, H. Nanoelectrónica del carbono: nanotubos y nanocintas. *Tesis Doctoral. Facultad de Ciencias de la UNED*. 2012.

4.91 - SASIDHARAN, A., PANCHAKARLA, L.S., SADANANDAN, A.R., et al. Hemocompatibility and macrophage response of pristine and functionalized graphene. *Small*, 2012, vol. 8, nº 8, p. 1251-1263.

4.92 - SAWANGPHRUK, M., SRIMUK, P., CHIOCHAN, P., et al. Synthesis and antifungal activity of reduced graphene oxide nanosheets. *Carbon*, 2012, vol. 50, nº 14, p. 5156-5161.

4.93 - SCHRIVER, M., REGAN, W., GANETT, W.J. Graphene as a long term metal oxidation barrier: worse than nothing. *ACS Nano*, 2013, vol. 7, nº 7, p. 5763-5768.

4.94 – SCHWEIGGER, E. Manual de pinturas y recubrimientos plásticos. *Ediciones Díaz de Santos,* 2005.

4.95 – SHEET, I., HOLAIL, H., OLAMA, Z., et al. The antibacterial activity of graphite oxide, silver, impregnated graphite oxide with silver and GO-coated sand nanoparticles against waterborne. *International Journal of Current Microbiology and Applied Sciences*, 2013, vol. 2, 4, p. 1-11.

4.96 – SHIRAKAWA, M.A., LOH, K., JOHN, V.M., et al. Biodeterioration of painted mortar surfaces in tropical urban and coastal situations: Comparison of four paint formulations. *International Biodeterioration & Biodegradation*, 2011, vol. 65, nº 5, p. 669-674.

4.97 – SINC. Patentan una tecnología para obtener grafeno a bajo coste. *Agencia Sinc*, 2013

<http://www.agenciasinc.es/var/ezwebin_site/storage/images/multimedia/fotografias/sustituyen-el-grafito-por-coque-como-material-precursor-para-obtener-grafeno/2560715-1-esl-MX/Sustituyen-el-grafito-por-coque-como-material-precursor-para-obtener-grafeno_image800_.jpg> [consultado: 25 de agosto 2015].

4.98 – SINGH, B.P., JENA, B.K., BHATTACHARJEE, S., et al. Development of oxidation and corrosion resistance hydrophobic graphene oxide-polymer composite coating on copper. *Surface and Coatings Technology*, 2013, vol. 232, p. 475-481.

4.99 – STRIBLING, Dees. Item from the past: biosphere. *Been there, seen that*, 2013

<http://www.dees-stribling.com/wp-content/uploads/2013/05/Dome.jpg> [consultado: 20 de agosto de 2015].

4.100 – STRÖCK, M. Eight allotropes of carbon. *Wikimedia Commons*, 2006

<https://upload.wikimedia.org/wikipedia/commons/thumb/f/f8/Eight_Allotropes_of_Carbon.png/557px-Eight_Allotropes_of_Carbon.png> [consultado: 20 de agosto 2015].

4.101 – TOPSAKAL, M., ŞAHIN, H., CIRACI, S. Graphene coatings: an efficient protection from oxidation. *Physical Review B*, 2012, vol. 85, nº 15, p. 155445.

4.102 – TURCHENIUK, K., HAGE, C.H., SPADAVECCHIA, J., et al. Plasmonic photothermal destruction of uropathogenic E. coli with reduced graphene oxide and core/shell nanocomposites of gold nanorods/reduced graphene oxide. *Journal of Materials Chemistry B,* 2015, vol. 3, nº 3, p. 375-386.

4.103 – UGARTE, D. Curling and closure of graphitic networks under electron beam irradiation. *Nature*, 1992, vol. 359, p. 707-709.

4.104 – US-NANO. Research grade graphene nanoplateles. *US Research Nanomaterials*, Inc., 2015

<http://s.b5z.net/i/u/10091461/i/US1059-SEM-Graphene_Nanoplatelets.jpg> [consultado: 25 de agosto de 2015].

4.105 – VEERAPANDIAN, M., ZHANG, L., KRISHNAMOORTHY, K., et al. Surface activation of graphene oxide nanosheets by ultraviolet irradiation for highly efficient anti-bacterials. *Nanotechnology*, 2013, vol. 24, nº 39, p. 395706.

4.106 – WANG, Y.W., FU, Y.Y., WU, L.J., et al. Targeted photothermal ablation of pathogenic bacterium, Staphylococcus aureus, with nanoscale reduced graphene oxide. *Journal of Materials Chemistry B*, 2013, vol. 1, nº 19, p. 2496-2501.

4.107 – YOO, B.M., SHIN, H.J., YOON, H.W., et al. Graphene and graphene oxide and their uses in barrier polymers. *Journal of Applied Polymer Science*, 2014, vol. 131, nº 1.

4.108 – ZHANG, Z., ZHANG, W., LI, D., et al. Mechanical and Anticorrosive Properties of Graphene/Epoxy Resin Composites Coating Prepared by in-Situ Method. *International journal of molecular sciences*, 2015, vol. 16, nº 1, p. 2239-2251.

4.109 – ZHOU, H., ZHAO, K., LI, W., et al. The interactions between pristine graphene and macrophages and the production of cytokines/chemokines via TLR-and NF-κB-related signaling pathways. *Biomaterials,* 2012, vol. 33, nº 29, p. 6933-6942.

4.110 – ZHU, Y., MURALI, S., CAI, W., et al. Graphene and graphene oxide: synthesis, properties and applications. *Material Views*, 2010, p. 1-19.

PINTURA .5

"El color es un medio para influir directamente en el alma."

Wassily Kandinsky

Consideraciones sobre el capítulo

La pintura, quizás sea el primer elemento arquitectónico desarrollado por el hombre, estando presente en cualquier civilización o cultura, aportando a nuestro desarrollo tanto valores constructivos como artísticos. Esta sección de la tesis pretende dar una visión general de la de las pinturas, sus propiedades e interacciones, sus posibles clasificaciones, los procesos de secado que la llevan a transformarse de un producto líquido a otro sólido, comenzando por una pequeña introducción histórica de las mismas.

Las pinturas son mezclas líquidas de viscosidad variable, que se aplican sobre un sustrato mediante extendido, pulverizado o inmersión, y que mediante un proceso de evaporación se transforman en una envolvente continua y sólida de pequeño espesor. Además de poseer un marcado valor estético, su utilidad principal, es la protección del sustrato sobre el que se aplica, preservándolo de la humedad, el agua, los factores químicos, biológicos y mecánicos.

La pintura, aplicada en la construcción, entra dentro del campo de los acabados y decoración de una obra, siendo una parte muy importante del mantenimiento, conservación y rehabilitación de los edificios.

A lo largo de los siglos se han ido perfeccionando, la composición, las técnicas empleadas y los estilos diferentes de aplicación.

5.1 HISTORIA DE LA PINTURA (BREVE RESEÑA HISTÓRICA)

El conocimiento y uso de la pintura es inherente a la historia del hombre.

Con la pintura surge una de las primeras manifestaciones artísticas del hombre, además, es al mismo tiempo que la fabricación de útiles de caza, de los primeros elementos tecnológicos empleados, y junto con el control del fuego, el primer producto químico que se utilizó.

Su significado, además del valor estético y espiritual que aportaba, comenzó siendo la aprehensión de la naturaleza que rodeaba al hombre, su control y su contemplación. Obteniendo los productos para su fabricación, de los elementos más cercanos y conocidos de los que disponía: tierras naturales, jugo de plantas, grasa animal, etc., que al aplicarlos sobre el soporte calcáreo de las rocas, quedaba indeleble al absorberlo los poros de la superficie mineral. Poco a poco, se fue convirtiendo en un instrumento de transformación y adaptación del entorno.

La información que se tiene de las primeras pinturas del paleolítico, es a través de las muestras que se han conservado, y el análisis físico-químico a las que se han sometido. Datando pinturas de fecha anterior al primer paleolítico superior, hace más de 40.000 años, como la existente en la cueva de El Castillo en Puente Viesgo, Cantabria (Pike, 2012).

En Anatolia, se sabe, que recubrían los paramentos de las viviendas con yeso que luego coloreaban.

Los egipcios utilizaron la pintura en todos sus edificios representativos, por lo que era un elemento esencial en su sociedad. El temple era la técnica utilizada, mezclando los colores con un aglutinante que daba unión a los pigmentos y facilitaba su aplicación mediante el empleo de agua. Se desconoce el ligante que usaban, ya que la sequedad del clima y el calor hacia imposible el uso de huevo (como posteriormente se haría en el Renacimiento). Desarrollaron, a partir de materias naturales, una alta gama de colores como el lapislázuli (silicato de alúmina, cal y sosa, obtenido de minas situadas en Afganistán), la azurita (bicarbonato de cobre), ocres amarillos, oropimente amarillo (trisulfuro de arsénico, utilizado a partir de la Dinastía XVIII, hacia el 1.400 a.C.), verde malaquita (carbonato de cobre), negro de humo, rojos obtenidos de óxidos de hierro y pigmento blanco de yeso o cal. Pero también desarrollaron productos sintéticos como el azul egipcio, que lo obtenían mediante la calcinación de cal, malaquita, carbonato de sodio y sílice. Es probable que utilizasen gomas naturales como la de las acacias, o colas preparadas a partir de animales. Gracias a la climatología existente, se han conservado restos de pintura hasta nuestros días, en paredes de diversa naturaleza decoradas con acuarelas, tanto en yeso, en arcilla como en piedra, desde el año 4.700 a. C., hasta la época de los Ptolomeos.

Vitruvio[53], Plinio[54], con sus referencias a técnicas y materiales pictóricos, y de forma indirecta Teofrasto[55] y Dioscórides[56], con el uso y aplicaciones posibles de la botánica conocida, son los autores de las primeras referencias escritas que se tienen sobre materia pictórica del período clásico. Siendo estos primeros escritos bastante inexactos, con respectos a las referencias que hacen de los métodos y materiales utilizados.

En Japón se empleaban lacas, preparadas con la savia del *Rhus vernicifera*, desde el 400 a.C.

En la Grecia clásica se utilizaba la pintura encáustica[57] o con cera caliente (según Plinio y Vitruvio), tanto en pintura mural como pintura de caballete.

Gayo Plinio Segundo describió, en su *Historia Natural*, la preparación de los primeros pigmentos sintéticos, haciendo reaccionar el plomo con el vinagre, para obtener lo que se conocía como plomo blanco.

[53] Marco Vitruvio Polión, autor del tratado "*De Architectura*", en su libro VII habla sobre los pigmentos y su utilización.

[54] Gayo Plinio Segundo con su obra "*Naturalis historia*", libro XXXV, trata sobre los pigmentos empleados en las pinturas.

[55] "*De historia plantarum*".

[56] "*De materia medica*".

[57] Del latín *encausticus.* Pintura con adustión por medio del fuego, utilizando cera coloreada y desleídas aplicadas por medio de un hierro candente, o bien calentando los colores previamente.

En el arte bizantino y paleocristiano reaparece la pintura al temple.

La Europa Medieval, es una etapa de nuestra historia en que se han dejado un mayor número de pinturas y documentación sobre las mismas.

Con el Renacimiento aparecen métodos y técnicas nuevas: el fresco, el temple de huevo y los óleos. Además es una época donde el comercio con Oriente, favorece la aparición de nuevos materiales.

La destilación, si bien era conocida desde el s.III, no se popularizó comercialmente hasta el s.XV, pudiendo adquirirse fácilmente productos como alcohol destilado y algunos disolventes orgánicos. También en el s.XV se obtuvo el aceite de linaza purificado, aunque Galeno en el s.II ya lo menciona como aceite secante de protección.

Con el desarrollo de la industrialización, la artesanía en la fabricación de pinturas desapareció prácticamente, al ir desapareciendo la fabricación ex profeso en el lugar donde se iba a aplicar, porque no compensaba por coste y esfuerzo.

La revolución industrial trajo consigo el uso cada vez mayor de hierro y acero, desarrollando las pinturas protectoras contra el óxido, a base de plomo y cinc.

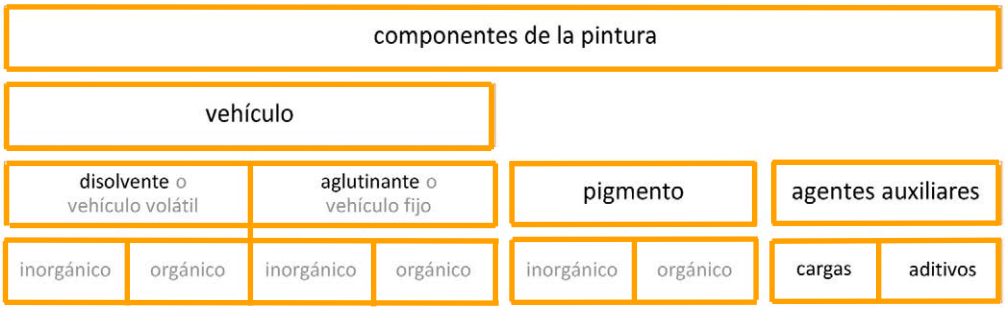
El azul de Prusia fue el primer pigmento sintético elaborado del que se conocía exactamente su composición química (descubierto en 1704 por Heinrich Diesbach). Los primeros pigmentos blancos en aceite para el consumo público fueron: el blanco de plomo que se hizo por primera vez en Filadelfia, Pensilvania, en 1804; la fabricación y comercialización del óxido de cinc comenzó en Bethelehem, Pensilvania, en 1853; el primer dióxido de titanio comercial fue producido en Niagara Falls, Nueva York, en 1921 como pigmento de titanio y bario; las pinturas con litopón no salieron al mercado hasta 1924.

Con el continuo desarrollo de la industria, se produce un progreso paralelo en los materiales usados hasta entonces, mejorándolos y abaratándolos. El empleo masivo de caucho sintético durante la segunda Guerra Mundial, supuso un impulso en la investigación y desarrollo de las resinas sintéticas, que revolucionarían, con una ingente cantidad de productos y métodos, el mundo de la pintura (Kirk et ál, 1962; Mayer, 1991; Lambourne y Strivens, 1999; James, 1999).

Es ahora, con los descubrimientos y avances que se producen en el ámbito de la nanotecnología, cuando se puede producir otro salto significativo en la mejora de las pinturas aplicadas en la construcción.

5.2 COMPONENTES DE LA PINTURA

La pintura es un material compuesto, cuyas partes cumplen con finalidades muy específicas.



5.2.1 Vehículo

Es el conjunto de todos los componentes de la fase líquida de un recubrimiento, que se puede subdividir, a su vez, en disolvente o vehículo volátil y aglutinante o vehículo fijo (UNE-EN ISO 4618:2014).

5.2.1.1 Disolvente o vehículo volátil

En química el disolvente es el elemento, sólido, líquido o gaseoso, en que se diluye un soluto, resultando de dicha unión una solución, donde el disolvente representa el mayor porcentaje del conjunto. En el caso de la pintura, solubiliza a sus componentes y mantiene al conjunto en estado líquido durante todo el proceso, desde su fabricación hasta su aplicación, dándole el punto óptimo de viscosidad.

Como su nombre indica, es el componente de la pintura que se evapora, permitiendo su adaptación y aplicación sobre el soporte, hasta conseguir su fijación en la superficie a pintar, terminando su función con la formación de la película sólida, desapareciendo de su composición por evaporación, lo que lleva a reducir el grosor de la capa final de pintura (circunstancia a considerar en revestimientos donde el espesor de la pintura influya en el resultado final; v.g.- protección contra la oxidación).

Normalmente, el disolvente viene incorporado al conjunto de la pintura, pero también se puede suministrar por separado, pasando a denominarse diluyente. Utilizándose para incidir en los factores de viscosidad y trabajabilidad en circunstancias determinadas de aplicación. Este mismo diluyente se utiliza en la limpieza de los elementos de trabajo empleados antes y posteriormente a la aplicación de la pintura.

Los disolventes se clasifican por su composición química en dos grandes grupos: inorgánicos y orgánicos.

5.2.1.1.1 *Disolventes inorgánicos*

El disolvente inorgánico principal es el agua. Se puede utilizar sola o en combinación de alcoholes o éter-alcoholes.

Es el disolvente más inocuo para el medio ambiente, no contamina, no es tóxico, no es inflamable, es inodoro, además de ser barato y abundante, facilita su empleo sin necesidad de tomar medidas especiales, por lo que representa el futuro de las pinturas, ya que todas tienden a utilizar el agua como disolvente.

Su principal problema es que no todas las pinturas lo admiten como disolvente, pero gracias a los avances que se han realizado, se ha ampliado mucho su campo de acción. Mediante la emulsión de resinas en agua, se consigue su aplicación en pinturas que no lo admitían como disolvente de forma directa.

Por sus propiedades ecológicas y por su coste, las perspectivas de la industria de la pintura, están encaminadas a conseguir que el agua sea prácticamente el único elemento que se use como disolvente (Bentley Turner, 1999).

5.2.1.1.2 *Disolventes orgánicos*

Son numerosos los disolventes orgánicos que existen en el mercado, presentando la mayoría de ellos problemas por los vapores que emiten, además de una posible inflamabilidad e impacto con el medio ambiente en los residuos que generan, por lo que es necesario observar una serie de normas de seguridad durante su almacenaje y aplicación.

Otra característica de estos disolventes, es que suelen presentar una baja velocidad de evaporación, variando mucho de unos tipos a otros.

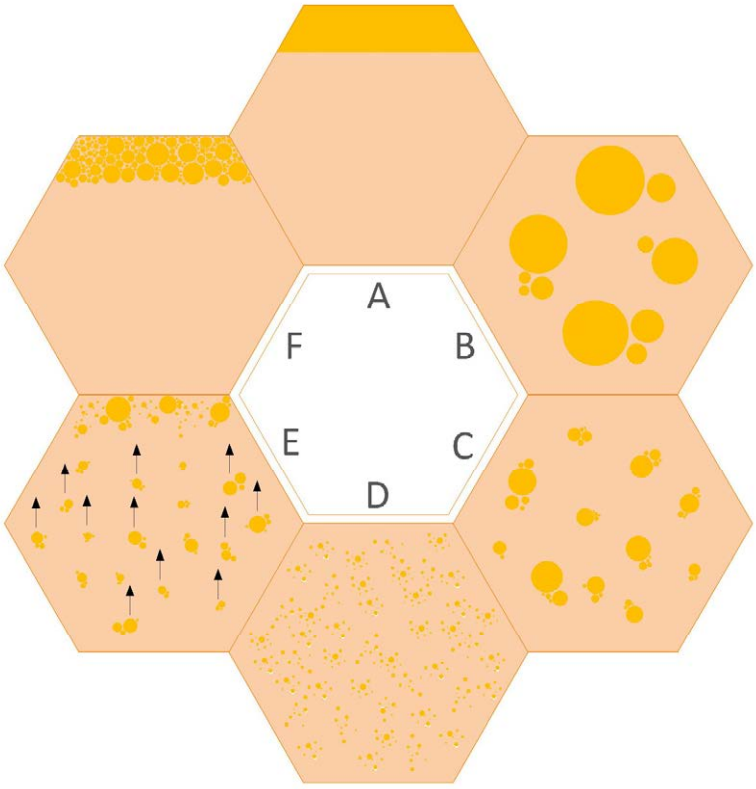


Imagen 5.1 - Proceso de emulsionado de dos líquidos inmiscibles, donde se denomina fase dispersa (fd) al líquido en menor proporción y fase dispersante (fD) al de mayor proporción. ***A****- Rotura de fases. El líquido de menor densidad flota sobre el otro.* ***B****- Proceso de coalescencia. Es una macroemulsión donde la fd se agrupa en torno a grandes esferas dentro de la fD.* ***C****-. Proceso de floculación o microemulsión. La emulsión aún no se ha producido, quedando la fd agrupadas en pequeñas concentraciones.* ***D****- Proceso de emulsionado. Es el punto donde la fd se encuentra más homogénea dentro de la fD.* ***E****- La emulsión es inestable y comienza el proceso de cremado, mediante una floculación inestable.* ***F****- Proceso de cremado. La fd se agrupa en la superficie (superior si la densidad es fd<fD y en la inferior si es fd>fD) con una notable intercalación de la fD.*

Ejemplos de disolventes orgánicos son:

- Hidrocarburos alifáticos
- Hidrocarburos aromáticos
- Acetatos
- Alcoholes
- Cetonas

Hidrocarburos alifáticos

Son hidrocarburos derivados de la destilación del petróleo, entre los que se incluyen los alcanos, los alquenos y los alquinos, además de sus derivados. Son compuestos que no tienen la estabilidad especial de los aromáticos y son todos acíclicos con una estructura molecular en cadena abierta, a excepción de los alicíclicos (Oxford-Complutense, 1999).

Aguarrás mineral o *white-spirit*

El aguarrás es el disolvente más empleado en el mundo de la construcción. Se emplea como disolvente en ciertos tipos de resina.

Su toxicidad no es muy alta, es combustible, no es soluble en agua, tiene un olor característico y tiene propiedades antiespumantes. En su composición pueden existir otros tipos de hidrocarburos no alifáticos.

Aguarrás vegetal o esencia de trementina

Es un aguarrás que se extrae por la destilación de la resina de pino. Su uso es mucho más reducido que el del aguarrás mineral, presentando una gran gama de calidades en función de su manufacturación y el tipo de resina de pino empleado.

Hidrocarburos aromáticos

También proceden del petróleo. Son compuestos cíclicos.

Tolueno, metilbenceno o toluol: Se obtiene del petróleo y de los árboles de tolú (*Myroxylon balsamum*). Es un líquido incoloro y con un olor similar al benceno. Su fórmula química es C_7H_8.

Xileno, dimetilbenceno o xilol: Se puede obtener como derivado de la destilación de directa del benceno (dimetilado del benceno, dos grupos metilo $–CH_3$), del petróleo, del alquitrán, del gas de hulla o de algunas maderas, de ahí su nombre (del griego *ξυλο*-madera). Se evapora y se inflama fácilmente, es incoloro y de olor dulce, ($(CH_3)_2C_6H_4$) (Lewis, 2009).

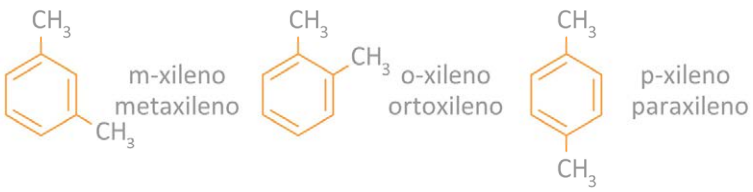


Imagen 5.2 – Representación esquemática de la estructura de los tres tipos de xileno.

Etilbenceno: derivado del benceno, es inflamable, incoloro, se extrae de productos naturales como el carbón y el petróleo, pero también de productos sintéticos. Además de disolvente se utiliza para sintetizar fenileteno (para preparar poliestireno). Su fórmula química es C_8H_{10}.

Benceno[58] o benzol: actualmente no se emplea por su alta toxicidad.

Acetatos

Se obtienen a partir el ácido acético[59]. Existen numerosos tipos: acetato de etilo, butilo, isopropilo, etc. Son altamente inflamables y de toxicidad media y alta.

El acetato de vinilo[60] se caracteriza por su dureza, por su alta absorción de agua y su baja resistencia a la alcalinidad.

Alcoholes

Son disolventes que se suelen usar combinados con otros. Pueden ser: metanol, etanol, isopropanol[61], butanol, etc.

Cetonas

La cetona[62] es un disolvente incoloro, de evaporación muy rápida y de alta inflamabilidad (Oxford-Complutense, 1999; García Castán, 2007; Lewis, 2009, Calvo, 2014).

[58] Hidrocarburo aromático líquido, incoloro e inflamable. Se obtiene por destilación del alquitrán y se emplea como disolvente y en la fabricación de estireno y fenol, (C_6H_6) (Lapedes, 1981).

[59] O ácido etanoico. Es un ácido carboxílico que se presenta como líquido transparente e incoloro, miscible en agua y en alcohol; cristaliza en agujas delicuescentes. Se obtiene por oxidación de etanol o por oxidación de butano en presencia de etanoatos de manganeso (II) o cobalto (II) disueltos a 200ºC. Se emplea como disolvente en pinturas, como mordiente en la tintura, en la fabricación de colorantes y en la fabricación de anhídrido etanoico para producir etanoatos de celulosa, (CH_3COOH) (Lapedes, 1998; Oxford-Complutense, 1999; Lewis, 2009).

[60] Compuesto orgánico, éster vinílico del ácido acético. Líquido incoloro con olor característico, volátil y soluble en agua, $C_4H_6O_2$ (Oxford–Complutense, 1999).

[61] Alcohol isopropílico, soluble en agua, alcohol y éter. Se usa para la obtención del glicerol, la fabricación de acetona y sus derivados, ($(CH_3)_2CH_2O$) (Lewis, 2009).

[62] Compuesto orgánico que contiene el grupo carbonilo unido a dos grupos hidrocarbonados. Se obtiene por oxidación de alcoholes secundarios (=CHOH) (Oxford-Complutense, 1999; Lewis, 2009).

5.2.1.2 Aglutinante o vehículo fijo

Es el elemento fundamental de las pinturas. Unifica todos los componentes y facilita la adherencia al sustrato, por lo que es la parte más característica de la pintura, sirviendo de clasificación de las mismas según su naturaleza. Son ingredientes no volátiles y las propiedades químicas de las pinturas vienen determinadas por el aglutinante que contienen.

Además de aglutinante y vehículo fijo, se le designa a este componente de la pintura como ligante, resina[63] o polímero. Siendo el motivo de estas dos últimas designaciones, el masivo empleo de estas sustancias en la producción de pinturas. Pueden ser de origen orgánico (vg.- bituminoso, alquídico, etc.) o inorgánico (vg.- cinc, silicato, etc.), siendo estos últimos de una gran estabilidad química.

Las propiedades que van a conferir a la pintura son:

-Dureza y flexibilidad de la película que forman

-Adherencia a los distintos soportes

-Estabilidad frente a las temperaturas

-Resistencia al cambio de color, o amarilleamiento

-Resistencia frente al agua y al sol

-Resistencia frente a productos químicos (Glez. Martín, 1997; García Castán, 2007).

5.2.2 Pigmento

Los pigmentos son sustancias inertes[64] e insolubles que se utilizan en forma de polvo, con granulometría adecuada, dispersados en el aglutinante o vehículo fijo. Tienen como finalidad el establecer el color final de la pintura, conseguir homogeneidad y opacidad en el resultado (poder cubriente[65]).

[63] Resina por definición tiene un origen natural, aunque por asimilación de términos, a los aglutinantes sintéticos también se les designa resinas.

[64] Es muy importante que la naturaleza del pigmento no reaccione con el medio en el que se encuentra (v.g.-pigmento: óxido metálico; vehículo: agua).

[65] En una pintura el poder cubriente aumenta con la diferencia entre los índices de refracción de los componentes. Siendo mayor en la pintura seca que en la húmeda (*dry-hiding*) (Schweigger, 2005).

Cuando se utiliza un pigmento con la adición de una carga, esta suele actuar como estabilizante del aditivo, facilitando su homogeneidad en el conjunto de la pintura. Son opacos tanto en estado seco como en húmedo, pudiendo ser de naturaleza inorgánica u orgánica.

La concentración del pigmento dentro de la pintura se determina como la fracción volumétrica con respecto al volumen total:

$$\mathbf{PVC = (V_p/(V_p+V_r))} \quad (5.1)$$

PVC = *pigment volume concentration*
Vp = volumen de pigmentos
Vr = volumen de resina o ligante

El PVC alcanza un valor crítico para cada pintura, a partir del cual, la pintura no admite más pigmentos (CPVC, c*ritical pigment volume concentration*) (García Castán, 2007; Calvo, 2014).

5.2.2.1 Pigmentos de naturaleza inorgánica

Son fundamentalmente los óxidos. Son los más resistentes a la luz y a los rayos ultravioletas, manteniendo su coloración durante decenas de años. Ejemplos de pigmentos inorgánicos son:

- Polvo de aluminio obtenido a partir de la molturación de dicho material, añadiendo estearina[66], que evita la agrupación de las partículas.
- Polvo de acero inoxidable que provoca la formación de una película pasivante.
- Polvo de níquel y cinc que genera una envolvente resistente a la acción química de los agentes atmosféricos.
- Dióxido de titanio (TiO_2), es un pigmento blanco con elevado poder cubriente, muy resistente a la luz y a agentes químicos, por lo que es adecuado en pinturas para exteriores.

[66] Triestearato de glicerina. Se presenta en cristales o polvo incoloro, inodoro, insípido, insoluble en agua, constituyente de la mayoría de las grasas $(C_3H_5)\cdot(C_{18}H_{35}O_2)_3$) (Lewis, 2009).

- Óxido de hierro micronizado, se puede emplear de forma natural como magnetita (Fe_3O_4) o de forma sintética, el cual es más caro, pero posee un tamaño de partículas más homogéneo, con menos impurezas y un color más regular. Posee buena resistencia a la luz y a la intemperie, pero no al calor, para temperaturas superiores a 180°C cambia de color (Glez. Martín, 1997).

5.2.2.2 Pigmentos de naturaleza orgánica

Son sales metálicas de compuestos policíclicos[67]. Poseen una gran pureza de matiz y tienden a usarse más que los pigmentos inorgánicos, debido a las altas restricciones que tienen estos, por los contenidos en Pb, Cr y Mb.

Pueden ser de origen vegetal (gutagamba[68], índigo[69], rubia[70]), de origen animal (cochinilla, amarillo indio) o sintéticos, que son todos aquellos que se obtienen de productos como la ftalocianina, azoicos (son de colores amarillos, naranjas y rojos), hansa[71] (va del amarillo limón al amarillo anaranjado), naftol[72] (rojo), etc.

- Negro de humo, de rendimiento superior al óxido de hierro y de color mucho más intenso. Es más caro y de mayor dificultad para la dispersión.

- Ftalocianina, familia de materiales colorantes muy estables, en cuya composición interviene un metal unido en un sistema cíclico, facilita toda la gama de verde/azul. Es estable a la luz y a la intemperie, aunque es de difícil dispersión. Es el pigmento orgánico más consumido (Barcelo, 1976; García Castán, 2007).

[67] Compuesto cuyas moléculas poseen dos o más anillos. Los compuestos policíclicos pueden estar formados por anillos sencillos (como el fenilbenceno) o por anillos fusionados (como el naftaleno, $C_{10}H_8$) (Oxford-Complutense, 1999).

[68] Goma resinosa sólida de color amarillo que se obtiene de la planta arbórea del mismo nombre (Universal, 2006).

[69] Colorante azul. Se obtiene de las hojas de las plantas del género Indigofera. Actualmente se obtiene de forma sintética a partir de la anilina y del ácido cloroacético, y fundiendo la fenilglicina resultante con álcali y amida sódica, ($C_{16}H_{10}N_2O_2$) (Oxford-Complutense, 1999).

[70] Rubia roja o *Rubia tinctorum*, es una planta fanerógama o espermatofita del género Rubia (del latín *rubeus*, rojo). Se ha utilizado en la obtención de tintes de color rojo y anaranjado, mediante el secado y molienda de sus raíces (Universal, 1992).

[71] Pertenece al grupo de pigmentos azoicos de color amarillo a naranja, basados en la toluidina y β-naftol. Presenta buena estabilidad a la luz en tonos oscuros pero tiende a debilitarse en colores claros. Posee una gran resistencia la decoloración, además de una alta resistencia a los agentes atmosféricos. Es utilizado fundamentalmente en pinturas de emulsión (Lewis, 2009).

[72] Son fenoles derivados del naftaleno. Son sólidos de color blanco que se emplea como colorante, fungicida y antiséptico, ($C_{10}H_7OH$). (Oxford-Complutense, 1999).

Propiedad	Naturaleza	
brillo y claridad del color o tinte	orgánica	los colores más vivos y limpios sólo se pueden obtener con pigmentos orgánicos
pinturas blanca y negra	inorgánica	el más puro de los pigmentos blancos es el TiO_2, y el negro es el carbón, no habiendo blancos ni negros orgánicos
no sangran	inorgánica	los compuestos inorgánicos apenas se disuelven en disolventes orgánicos, aunque existen pigmentos orgánicos muy insolubles
resistencia a la luz	inorgánica	los enlaces de valencia en compuestos inorgánicos son generalmente más estables a la luz UV que los de los compuestos orgánicos
estabilidad frente al calor	inorgánica	muy pocos componentes orgánicos son estables por encima de 300℃
absorción UV	inorgánica	el TiO_2 y los óxidos de hierro bloquean las radiaciones UV perjudiciales para el aglutinante y el sustrato, dando protección
efectos reflectantes	inorgánica	aluminio y mica tratada en laminillas

Tabla 5.1 – Propiedades de los pigmentos. Fuente: Bentley y Turner, 1999.

5.2.3 Agentes auxiliares

Entran a formar parte de la pintura en pequeña proporción. Se dividen en cargas y aditivos.

5.2.3.1 Cargas

Son un componente inerte de la pintura, que se presentan como materia sólida en forma de polvo y su función es la de dar cuerpo, disminuir el brillo y crear una porosidad adecuada, que permite la transpirabilidad del sustrato, abaratando el costo final de la pintura. Suelen ser opacas en estado seco y translúcidas en estado húmedo.

Hay que tener en cuenta la diferencia entre el índice de refracción de la carga y del ligante usado, ya que a medida que la diferencia aumenta, aumenta también el poder cubriente de la carga**.**

Las propiedades que las cargas van a conferir a las pinturas dependen de su estructura morfológica (nodular o laminar), granulometría (va a determinar la compactación en la película final) y su capacidad de absorción.

Son generalmente de naturaleza inorgánica y se obtienen de la molturación de rocas naturales que contienen minerales carbonatados (calcita[73]), silicatados (talco, mica y caolinita), sulfatados (yeso, sulfato de bario) o la molturación de arena (sílice y mármoles) (García Castán, 2007).

Cargas	Composición química	Fórmula química	Peso específico	Dureza Mohs
Creta	carbonato cálcico	$CaCO_3$	2,7	1,5-2,5
Calcita	carbonato cálcico	$CaCO_3$	2,7	3
Dolomita	carbonato cálcico y magnesio	$CaMg(CO_3)$	2,7	3,5-4
Cuarzo	sílice	SiO_2	2,65	7
Talco	silicato de magnesio	$2MgO\cdot 4SiO\cdot Mg(OH)_2$	2,75	1-1,5
Caolín	silicato de aluminio	$(Al_2O_3)(SiO_2)$	2,6	2-2,5
Mica	silicato de Al, K y Mg	$AC_{2-3}T_4O_{10}X_2$	2,85	2-2,5
Barita	sulfato de bario	$BaSO_4$	4,25	2,5-3,5

Tabla 5.2 – Cargas[74] más utilizadas en pinturas. Fuente: Schweigger, 2005.

[73] Es la forma cristalina del carbonato cálcico, $CaCO_3$, siendo uno de los minerales más abundantes y con una amplia distribución. Constituye la base de una gran cantidad de rocas como las calizas, los mármoles y las carbonatitas (Oxford-Complutense, 1999).

[74] Con respecto al término de carga existe una cierta confusión en el alcance de su función técnica. Inicialmente su uso era el obtener un elemento barato y de relleno, dentro de la composición general de la pintura, que no alteraba las funciones de los otros elementos, elevando el volumen total de la pintura fabricada y abaratando, por tanto, el conjunto. Con el conocimiento y análisis de su composición, su estructura y su índice de refracción, comenzó a tener connotaciones de mayor importancia, actuando sinérgicamente con otros aditivos, reduciendo el porcentaje empleado de estos y abaratando el producto final, también actúa directamente como aditivo antifloculante (obteniendo efectos nacarados y veladuras) (Palet i Casas, 2002), como aditivo extendedor (facilitando con la selección de su geometría una fácil aplicación, elevando el poder cubriente y obteniendo una buena distribución de los pigmentos) y como pigmento extendedor (al aumentar su índice de refracción con una estructura adecuada). Todas estas nuevas propiedades confunden el significado final de carga, pues se puede llegar a desconocer el alcance final de sus propiedades. El término inglés extender, designa a un aditivo o elemento de la composición de las pinturas que aumenta, amplifica, agranda y desarrolla alguna propiedad, aunque fundamentalmente está asociado al poder cubriente y a la distribución de los pigmentos, por lo que en la norma española se emplea para designar a aquellas cargas con propiedades de mejora, empleando los términos carga-extendedor o pigmento extendedor indistintamente. En esta tesis se va a asociar el término de carga con su concepción primigenia.

5.2.3.2 Aditivos

Es el componente de la pintura que se añade en pequeñas proporciones, debido a su precio, pero que tienen una gran influencia en las propiedades finales de la pintura.

A lo largo de la historia los aditivos han ido evolucionando y volviéndose tecnológicamente más complejos, con el fin de ofrecer al resultado final de la pintura distintas propiedades fisicoquímicas que mejoren las existentes.

Los aditivos o adyuvantes se han empleado como materiales adicionales, que interviniendo en pequeña proporción, modificaban las características de las pinturas, facilitando algún aspecto de la vida de la pintura desde su fabricación, su aplicación, durante su vida útil, o actuando de forma directa sobre alguna propiedad.

Al ser la pintura un material compuesto, es importante que los distintos elementos cohabiten sin reaccionar entre ellos de forma inesperada.

Los aditivos se pueden agrupar según su objetivo:

5.2.3.2.1 Reductores de dureza del agua: Son aditivos que se utilizan en pinturas y que tienen como disolvente el agua. En el agua pueden haber presencia de cationes de calcio y magnesio, elementos desfavorables para las resinas en emulsión que están estabilizadas con tensoactivos aniónicos, lo que desestabiliza a la emulsión. Para evitarlo, se utilizan secuestrantes de los cationes presentes en el agua, en forma de polifosfatos, como el hexametafosfato sódico.

5.2.3.2.2 Dispersantes y humectantes: El reparto homogéneo dentro de la pintura de los pigmentos y las cargas, es fundamental para su buena calidad, por lo que hay que evitar que estos elementos queden aglomerados debido a la humedad y a la propia atracción que sufren las partículas, por efecto de las fuerzas de van der Waals[75]. Por lo que se utilizan unos aditivos que separan las partículas y llenan los huecos entre el disolvente y el ligante por agitación

Los dispersantes actúan estabilizando las partículas dispersas, son moléculas polares, pudiendo ser lineales o ramificadas, que impiden que otras partículas se acerquen por repulsión electrostática.

[75] Ver apartado 5.4.3 de esta tesis.

Los humectantes son tensoactivos en forma de miscelas, por lo que tienen un extremo hidrófilo y otro hidrófugo, actuando sobre la tensión superficial de los líquidos, disminuyéndola hasta una concentración crítica de miscelas, a partir de la cual la tensión superficial no desciende más. Ejemplos de humectantes son los polifosfatos, sales de sodio o potasio del ácido fosfórico.

5.2.3.2.3 Antiespumantes: La fabricación de la pintura, se realiza mediante una agitación de los componentes a alta velocidad, por lo que es inevitable que entren burbujas de aire en el compuesto, lo que provoca la formación de espuma en la superficie. Debido al efecto de los tensoactivos que rodean las burbujas, que impiden la posible coalescencia de estas (efecto de repulsión). La coalescencia de las burbujas permitiría su eliminación. Este es el motivo, por el que a las pinturas se les añaden antiespumantes que consiguen romper la unión entre las miscelas de los tensoactivos y las burbujas. Estos antiespumantes son insolubles en el medio y con una tensión superficial inferior a la de los tensoactivos, uniéndose a las burbujas por lo que facilitan su unión y consiguen hacerlas subir a la superficie.

5.2.3.2.4 Espesantes, agentes reológicos y antisedimentantes: El control de la viscosidad permite el control en el tiempo de aplicación de la pintura, el espesante más utilizado en pinturas plásticas o de emulsión es la hidroxietilcelulosa, que crea una estructura de puentes de hidrógeno. Los aditivos defloculantes mantienen a los componentes bien dispersos dentro de la matriz, con lo que disminuye la viscosidad. Este aditivo debe añadirse durante la fase inicial de la molienda. Algunos ejemplos son el aceite de sábalo[76], aceite de cereales, trioleato de glicerol[77], ésteres de fosfato, etc. La bentonita es un material, que en contacto con agua, forma geles, dando a la pintura una estructura reológica de tipo tixotrópico, funcionando como antisedimentantes y evitando el descuelgue de las pinturas.

5.2.3.2.5 Agentes antipiel: Todas las pinturas, cuyo proceso de secado ocurre por contacto con oxígeno, tienden a formar pieles. Este aditivo, tiene la finalidad de evitar esta cobertura sobre la pintura, por lo que debe ser muy volátil, de forma que cuando la pintura se aplica, este desaparezca.

[76] Pez teleósteo (familia de los clupeidos), presente en el mediterráneo , v.g.-sardinas y arenques (Universal, 2006).

[77] O glicerina o glicil-alcohol. Es el alcohol triol más sencillo (contiene tres grupos hidroxilos); cuando es puro, es un líquido viscoso, incoloro e inodoro, es soluble en agua y alcohol, parcialmente soluble en el éter y el acetato de etilo. Se emplea en la fabricación de resinas alquídicas, ($CH_2OHCHOHCH_2OH$) (Lapedes, 1981).

5.2.3.2.6 Plastificantes: Son aditivos que tienen como objetivo "ablandar" las partículas constituyentes de la pintura y permitir la formación de una película permanente a temperatura ambiente. Ejemplos de plastificantes son el dibutilftalato[78] y el dioctilftalato[79].

5.2.3.2.7 Coalescentes: La coalescencia es la propiedad de que dos o más materiales se agrupen en un único cuerpo. Estos aditivos son fundamentales en la formación de la película final de la pintura, permitiendo una plastificación temporal para posteriormente evaporarse. Suelen ser de naturaleza orgánica e hidrofóbica[80].

5.2.3.2.8 Bactericidas, fungicidas, algicidas e insecticidas: El agua, utilizado como disolvente, favorece la generación de microorganismos, lo que puede llegar a provocar problemas de salud, además de estéticos[81]. El problema que plantean estos aditivos, es que deben ser los suficientemente tóxicos para eliminar estos elementos, sin afectar a las personas.

5.2.3.2.9 Secantes y conservantes de secado: Los secantes, son aditivos que actúan como catalizadores en el proceso de secado, provocando la solidificación del ligante. Un secado excesivamente rápido, es también perjudicial, porque provoca tensiones en la lámina de pintura que puede acabar en fisuras (craquelado). Por lo que existen en el mercado aceleradores, inhibidores y soluciones retardadoras del secado.

5.2.3.2.10 Mateantes: Su única finalidad es reducir el brillo (Glez. Martín, 1997; Schweigger, 2005; García Castán, 2007; Calvo, 2011).

[78] O ftalato de dibutilo. Líquido aceitoso, estable, incoloro e inodoro. Se obtiene por reacción de alcohol butílico normal con anhídrido ftálico. Se uso como plastificante en lacas de nitrocelulosa y en disolvente de resinas (Lewis, 2009).

[79] O ftalato de dioctilo. Líquido viscoso de color pálido, insoluble en agua y que se emplea como plastificante y como resinas de metacrilato, vinílicas y celulósicas ($(C_8H_{17}OOC)_2C_6H_4$) (Lapedes, 1981)

[80] Las propiedades que deberán tener los aditivos coalescentes para su efectividad cumplirán con: tener una baja solubilidad en agua, para no difundirse con el polímero ni adherirse a él; mantener una resistencia a la hidrólisis, estabilizando el pH; tener menor velocidad de evaporación que el agua; poseer un proceso de evaporación inferior a quince días; ser inodoro y no contribuir a un aumento de COVs (Calvo, 2014).

[81] Los principales efectos que se pueden apreciar en las pinturas por efecto de los microorganismos son la pérdida de viscosidad, cambios de pH, formación de gases, malos olores y decoloración.

5.3 PROCESO DE SECADO DE LA PINTURA

La finalidad de la pintura es recubrir el sustrato que se quiere proteger, por eso, parte de un estado líquido que facilita su trabajabilidad y termina transformándose en un estado sólido por medio de la evaporación de los disolventes. Este proceso se produce por varios mecanismos, dependiendo de la composición del disolvente.

Según sea el proceso de endurecimiento de la pintura, las propiedades finales de las mismas se verán afectadas, siendo la naturaleza del ligante la que determine el proceso de solidificación.

5.3.1 Evaporación

Es un proceso físico, donde la formación de la película de pintura se produce porque el disolvente se transforma en gas y se pierde en la atmósfera. Las moléculas del disolvente líquido adquieren la suficiente energía para poder vencer la tensión superficial.

Siendo la evaporación más rápida, en las capas externas de la película de la pintura, ralentizándose esta evaporación en las capas internas y aumentando la viscosidad. Una relación aproximada del tiempo de evaporación en función del espesor de la película es (Glez. Martín, 1997; Reichel et ál., 2004).

$$t_e = e^2 \tag{5.2}$$

La humedad ambiente no afecta a la evaporación del disolvente, excepto si este es agua.

5.3.2 Evaporación y coalescencia

Se combina el proceso de evaporación con el de coalescencia del polímero, siendo necesario una temperatura mínima (dependiendo de cada pintura) para la formación del film, por debajo de la cual el proceso no se puede dar, por estar excesivamente duras las partículas del polímero.

5.3.3 Evaporación y reacción química

Se combina el proceso de evaporación del disolvente con una reacción química entre los componentes de la pintura.

Las actuales pinturas de emulsión de silicato se caracterizan por tener dos tipos de ligantes, el silicato potásico y una dispersión acrílica estirenada. El polímero actúa de ligante inmediato en el secado, anclando el recubrimiento y fijando los pigmentos, mientras que el silicato potásico endurece mediante un proceso de varios días (Schweigger, 2005).

En la pintura alquídica, donde el mecanismo de secado es por evaporación más una reacción química, se utilizan los aditivos como acelerantes del proceso, es decir, son aditivos catalíticamente activos, mejorando la tasa de formación del reticulado entre las moléculas del aglutinante, acortando así el tiempo total de secado. Sin la acción de estos aditivos podríamos irnos a tiempos de más de 24 horas de secado (Gorkum y Bouwman, 2005).

Este proceso se puede dar a temperatura ambiente, pero en el caso de elementos con posibilidad de traslado, también se da en hornos mediante altas temperaturas, para acelerar el proceso de secado.

5.3.4 Reacción química

Proceso químico exclusivamente entre los componentes de la pintura. No es necesaria la presencia de disolvente, por lo que el ligante será líquido (v.g.- pintura de dos componentes). En este tipo de pinturas, se suele utilizar el término curado[82], cuando el secado se obtiene a través de una reacción química (Reichel et ál., 2004; Calvo, 2011).

[82] Tradicionalmente se diferencia del término secado, como el proceso de evaporación de los disolventes. El término curado se conoce como el proceso químico de obtención de las características finales de la pintura mediante la aplicación de calor y/o productos químicos que inducen cambios fisicoquímicos (Lewis, 2009). La norma UNE-EN ISO 4618:2014 implica en el curado, el aumento del tamaño molecular del ligante mediante una reacción química.

Tipos de aglutinantes	Proceso de secado
ORGÁNICOS	
Bituminoso	Por evaporación del disolvente
Alquídico Aceite uretanado Epoxiéster Oleorresinoso Fenólico	El aceite secante necesita oxígeno para curar
Clorocaucho Vinílico Vinil / acrílico	Por evaporación del disolvente
Epoxi 2 componentes Brea - epoxi 2 componentes Poliuretano 2 componentes	Por reacción química
INORGÁNICOS	
Cinc - silicato	Evaporación (agua) y curado Evaporación (disolvente) y curado

Tabla 5.3 – Procesos de secado en función de los aglutinantes. Fuente: Glez. Martín, 1997.

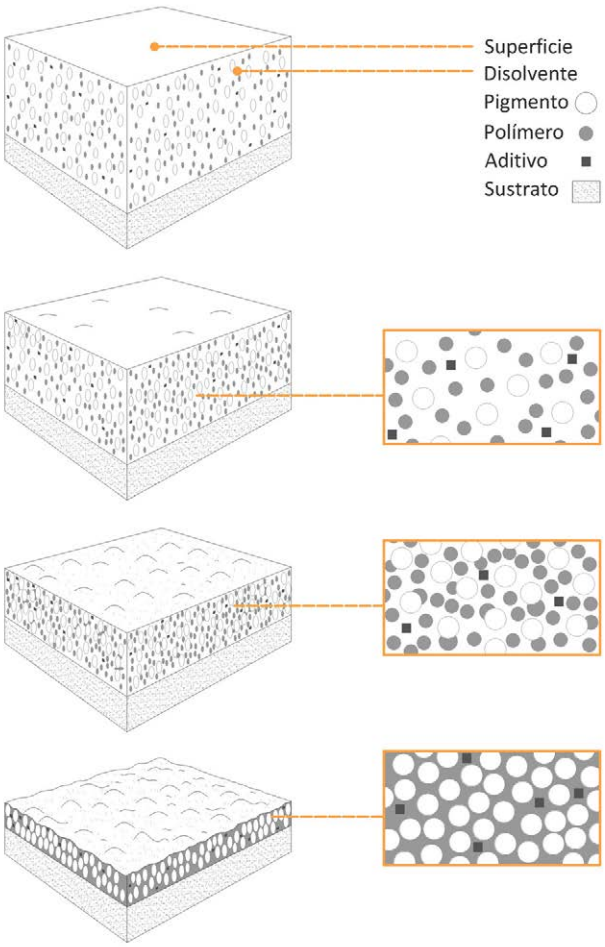


Imagen 5.3 – Proceso de formación de la película de pintura sobre el sustrato, mediante la evaporación del disolvente y la progresiva fusión de los polímeros (polimerización).

5.4 PROCESOS DE DISPERSIÓN DE PARTÍCULAS EN PINTURAS

La dispersión de los distintos componentes de las pinturas y su estabilidad en las suspensiones coloidales, es fundamental para el procesamiento de las mismas, de esta forma se previene la agregación de partículas que conllevaría una falta de homogeneización.

La estabilidad de una suspensión de partículas viene dada por la energía neta de interacción entre ellas, la cual presenta dos términos contrapuestos. Por una parte existe la energía potencial de atracción, debida a la tendencia de las partículas a unirse entre sí, por fuerzasa atractivas del tipo de van der Waals. Por otro lado, y en contraposición a la anterior, existe un término de repulsión que puede obedecer a dos mecanismos, repulsión electrostática entre las dobles capas de electrones que rodean a las partículas e impedimento estérico cuando se utilizan polímeros absorbidos sobre la superficie. La estabilidad de la suspensión se alcanza cuando predomina la componente repulsiva sobre la atractiva.

En general, se crea un sistema bifásico donde las partículas constituyen la fase dispersa y el medio es la fase dispersante o medio de dispersión. Existen seis diferentes métodos para estabilizar las suspensiones:

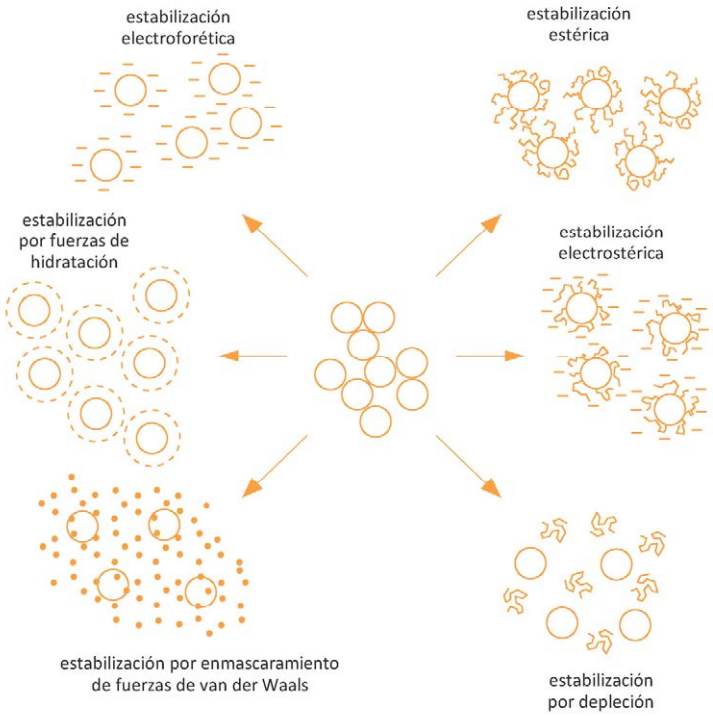


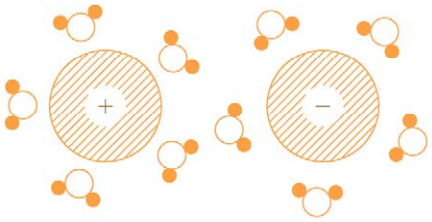
Imagen 5.4 – Representación de los tipos de estabilización de suspensiones. Fuente: Kissa, 1999.

5.4.1 Estabilización electrostática

Se basa en la repulsión iónica entre las partículas que se aproximan, que impide la agregación por la formación de una barrera eléctrica entre ellas. En el agua y en disolventes orgánicos polares, las partículas normalmente tienen una carga en la superficie y están rodeadas por una nube de iones de carga opuesta. La doble capa eléctrica mantiene una neutralidad eléctrica global de las dispersiones y proporciona la repulsión entre las partículas.

5.4.2 Estabilización por fuerzas de hidratación o solvatación

La estabilización por película de solvatación, o de hidratación en caso de soluciones acuosas, es el proceso de asociación de las moléculas de las dos fases presentes (fase dispersa + fase dispersante). Esto es debido a que la fuerza electrostática entre el núcleo de la partícula y la molécula del solvente hace que se atraigan.



coloides con carga positiva - coloides con carga negativa

Donde las moléculas de la fase dispersante rodearán al coloide impidiendo la aproximación de otro.

5.4.3 Estabilización por enmascaramiento de fuerzas de van der Waals

Las fuerzas de van der Waals son una combinación de la interacción de dispersión (London), la interacción dipolo-dipolo (Keeson) y la interacción dipolo-dipolo inducido (Debye). Estas fuerzas son causadas por una asimetría atemporal de la distribución de cargas alrededor de un átomo o molécula debido a la movilidad de los electrones.

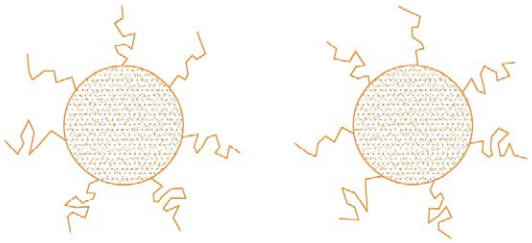
La naturaleza de la interacción de van der Waals viene determinada por la constante específica de Hamaker[83], la cual caracteriza la fuerza relativa de las fuerzas de atracción/repulsión entre dos superficies.

[83] La constante de Hamaker de un material describe la interacción entre el sólido, el líquido adsorbido y la fase gaseosa.

Cuando en la disolución existen dos componentes y la constante de Hamaker es negativa, las fuerzas de van der Waals pueden llegar a ser repulsivas, estabilizando la disolución.

5.4.4 Estabilización estérica

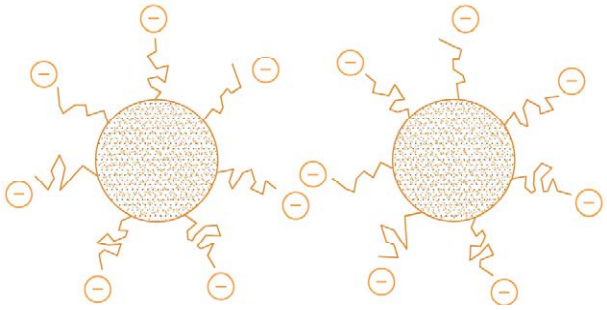
Este es un caso concreto de dispersión con polímeros. Las partículas adsorben moléculas del dispersante sobre su superficie, impidiendo que otra partícula rodeada de polímeros como ella se pueda acercar. Si dos partículas se aproximan la una a la otra, las cadenas de polímeros o los segmentos que se extienden dentro de la dispersión comienzan a solaparse y a obstaculizar la aproximación de las partículas.



el polímero se adsorbe sobre la superficie de la partícula

5.4.5 Estabilización electrostérica

También ocurre en dispersiones con polímeros, la estabilización electrostérica se produce por dispersantes poliméricos ionizados, agrupando ambos mecanismos, el electrostático y el estérico. La carga de los polímeros adsorbidos impide el acercamiento de otras partículas con polímeros de la misma carga eléctrica.



5.4.6 Estabilización por depleción

Ocurre cuando un polímero no adsorbido y libre entre las partículas coloidales genera repulsión entre ellas y mantiene las partículas separadas, por lo que una aproximación entre dos partículas obligaría a dejar al polímero fuera, creando una capa de disolvente puro entre ellas, siendo esto termodinámicamente inestable (Kissa et ál., 1999).

5.5 TIPOS DE PINTURA

Al ser la pintura un elemento consustancial al hombre, se han producido todo tipo de pinturas a lo largo de las civilizaciones, con innovaciones y mejoras de las ya conocidas. El impulso de la industria química durante el s.XX, supuso una revolución por la aplicación de distintos tipos de polímeros, en la composición, y la invención de nuevos procesos tecnológicos. Es ahora con la nanotecnología cuando el mundo de la pintura puede dar otro gran salto.

La especificidad de cada pintura hace que la preparación y aplicación de cada pintura, dependa en gran medida del fabricante, debiendo tener cuidado con la compatibilidad con la superficie de base y la finalidad buscada.

Las pinturas son un elemento de la construcción, con una gran variedad de familias, que se pueden agrupar en función de su composición, su uso, el sustrato sobre el que se aplica, etc. Por lo que se presta a numerosas clasificaciones.

De cara a dejar constancia de la mayoría de ellas, existen dos formas de clasificación que mejor las dejan definidas de una manera lógica.

5.5.1 Clasificación por uso

Según qué finalidad se busque en las pinturas, se podrá tener pinturas principales y pinturas auxiliares, siendo las auxiliares películas de preparación, para la pintura exterior del material que se considere principal.

Por lo tanto, se ve que existen posiciones sobre el material a aplicar, en función de la propiedad que se busque. Estas posiciones pueden ser tres: envolvente o capa de fondo, envolvente intermedia y envolvente de acabado.

Envolvente de fondo

Imprimante o imprimación, es la película auxiliar de pintura que entra directamente en contacto con el sustrato o la superficie, ofreciendo una interfase compatible entre la pintura y el sustrato, actuando como ligante. No todas las pinturas necesitan de esta envolvente previa, pero en aquellas que sí es necesario, sirven para facilitar la adherencia, dar continuidad a la superficie en texturas irregulares, limitan la absorción o sirve como base antioxidante en materiales metálicos.

Son dispersiones de capilaridad activa y baja viscosidad, que no suelen contener pigmentos ni cargas, por lo que una vez secos presentan un aspecto transparente.

Ejemplos de estas pinturas auxiliares son: *wash primer* (en superficies metálicas), tapaporos nitrocelulósicos (en superficies de madera), etc. El *wash primer* puede ser de uno o dos componentes, constituido por una resina de butiral de polivinilo[84], con un pigmento como el tetraoxicromato de cinc, en una disolución de agua y alcohol. El proceso de endurecimiento se provoca aplicando ácido fosfórico como catalizador.

Envolvente intermedia

Se aplican cuando es necesario crear una envolvente del material lo suficientemente gruesa y duradera que evite todo contacto con el exterior o permita la nivelación de la superficie. Dentro de este grupo estarían los emplastes, masillas y pastas niveladoras. Suelen ser mezclas sin pigmento, económicas y de gran rendimiento.

Envolvente exterior o acabado

Es aquel recubrimiento superficial adherente que se aplica con unas propiedades características, dando el aspecto exterior que se pretendía al material. Esta película final puede designarse de diferentes maneras:

- Pinturas, propiamente dichas, cuando el acabado forma una película opaca y rugosa, no dejando ver la superficie del material.

- Barniz, recubrimiento que se aplica de forma líquida, transformándose posteriormente en un sólido duro, el acabado es transparente y de textura lisa. Todos los barnices son soluciones de materias resinosas en un disolvente.

- Lasures, recubrimientos transparentes coloreados para madera, ofreciendo un acabado decorativo.

- Esmalte, el acabado es opaco pero de textura lisa. Es un barniz vítreo que se endurece mediante la aplicación de calor. Existen barnices auxiliares que se usan para la protección de las piezas durante el transporte.

- Lacas, el acabado es brillante, opaco y también de textura lisa. Su secado se produce más por evaporación del disolvente que por oxidación o polimerización. De naturaleza resinosa o derivado celulósico, normalmente nitrocelulosa[85](Lapedes, 1981; Schweigger, 2005; Lewis, 2009; UNE-EN ISO 4618:2014).

[84] O butiral (PVB, siglas de *Polyvinyl butyral*), compuesto químico que se obtiene de la mezcla de alcohol de polivinilo (PVA, *Polyvinyl alcohol*) con butiraldehído, obteniéndose un polímero de gran adherencia y durabilidad, $(C_8H_{14}O_2)_n$ (Costa, 2005).

[85] Aunque también puede ser un éster de celulosa o un éter celulósico.

5.5.2 Clasificación por composición

La composición de las pinturas puede diferir mucho, incluso dentro de la misma familia de pintura, dependiendo del fabricante y de las características específicas que se quieran potenciar. Pero fundamentalmente, la clasificación de las pinturas por composición, se caracteriza por la naturaleza de su aglutinante y de su disolvente, ya que estos pueden ser orgánicos o inorgánicos o una mezcla de ambos.

Los barnices son recubrimientos que carecen de pigmentos, lo que podría suponer una clasificación aparte de las pinturas ya que estas según la norma UNE EN ISO 4618:2014 son materiales de recubrimiento transparente, mientras que las pinturas implican la existencia de pigmentos.

A continuación se establece una agrupación, con algunos de los ejemplos más destacados, dependiendo de la naturaleza de sus componentes principales: AI (aglutinante inorgánico); AO (aglutinante orgánico); DI (disolvente inorgánico) y DO (disolvente orgánico).

AI – DI	**AO – DO**	**AO – DI**	**AO+AI - DI**
pintura a la cal	pintura al aceite	pintura al temple	martelé
pintura al cemento	esmalte graso	pintura plástica	pintura de aluminio
pintura de silicato	pintura acrílica	pintura acrílica al agua	pintura ignífuga
pintura cinc-silicato	pintura alquídica	pint. poliuretano al agua	pintura intumescente
	pintura al clorocaucho	resina epoxi al agua	
	pintura bituminosa		
	pintura poliuretano		
	resina epoxi		
	resina vinílica		
	resina de silicona		
	pintura nitrocelulósica		

barnices
barniz de silicona
barniz alquídico

5.5.2.1 Pintura a la cal

El principal componente de esta pintura es el hidróxido de calcio tratado, que actúa como aglutinante y como pigmento, conteniendo además el agua como disolvente y pigmentos complementarios. Endurece lentamente mediante un proceso de reacción de la composición de la pintura con el gas carbónico del aire. La lluvia que pueda caer sobre su superficie favorece la carbonatación, y, por tanto, acelera el fraguado. Los pigmentos usados deben ser resistentes a la cal, no debiendo contener más de un 10% de pigmentos por volumen (Reichel et ál., 2004; García Castán, 2007).

5.5.2.2 Pintura al cemento

Es una pintura cuyo componente principal es el cemento blanco mezclado con cal y pigmentos resistentes a los álcalis. Se emplea en forma de polvo mezclado con agua como disolvente. El secado se produce por el fraguado del cemento, por lo que el soporte debe estar humedecido para no alterar las proporciones de la pintura (Glez. Martín, 1997; Pellicer, 2003).

5.5.2.3 Pintura al silicato

Se basa en una mezcla de silicatos de sodio o de potasio[86] en una solución acuosa, pudiendo llevar algún polímero compatible con el silicato usado, lo que mejora su comportamiento y aplicabilidad. Utiliza como pigmento óxidos de hierro, pudiendo también llevar como pigmento y carga, blanco de cinc, litopón[87] y dióxido de titanio, debiendo ser estos resistentes a la alcalinidad del aglutinante. Utiliza como disolvente el agua.

El secado se produce por la evaporación del agua, lo que provoca que las partículas de silicato se unan entre sí, formando estructuras cristalinas tridimensionales que reaccionan con silicatos de calcio, aluminio y magnesio del sustrato, reaccionando a su vez, con el CO_2 del ambiente, provocando la silicatación más la carbonatación.

Se utilizan en rehabilitación como un sustituto de las pinturas a la cal (Lapedes, 1981; Pellicer, 2003; Schweigger, 2005).

[86] En pinturas para exteriores se utiliza únicamente silicato potásico que al reaccionar con el CO_2 de la atmósfera produce menos eflorescencias de sales.

[87] Compuesto obtenido por precipitación de sulfato bárico, sulfuro de cinc y sulfato de cinc. La tonalidad de la mezcla depende de la proporción de los constituyentes (Barceló, 1976).

5.5.2.4 Pintura de cinc silicato

Es una pintura con base de silicato sódico soluble en agua o silicato de etilo soluble en disolvente orgánico, además de cinc y pigmentos. Ofrecen una gran protección al sustrato metálico (Pellicer, 2003).

5.5.2.5 Pintura al aceite

El ligante de estas pinturas son los aceites secantes como la linaza en estado natural o tipo standoil[88], como disolvente usa hidrocarburos (*white spirit* y aguarrás vegetal). El secado de esta pintura se produce al entrar en contacto con el oxígeno del ambiente, provocando una evaporación más una polimerización (ver imagen 5.3), acelerándose el secado mediante la adición de naftenatos[89] de plomo, cobalto y manganeso (García Castán, 2007).

5.5.2.6 Pintura al esmalte graso

Son los esmaltes que existían antes de la producción de los esmaltes sintéticos, siendo sus propiedades más limitadas que las de estos últimos. Se les llama también esmaltes oleosintéticos. Están constituidos por aceites secantes con pigmentos para disolver en hidrocarburos alifáticos o por combinación de aceites. Puede llevar de carga algún sulfato como la barita[90]. Su secado se produce por contacto con el oxígeno. Si no dispone de pigmentos pasa a denominarse barniz graso (Pellicer, 2003).

[88] Se consigue mediante la aplicación de calor a los aceites para conseguir su polimeración.

[89] Sal o éster del ácido nafténico. Se utiliza como agente secante y en conservantes de la madera (Oxford-Complutense, 1999).

[90] Sulfato de bario ($BaSO_4$), su resistencia química y su poca solubilidad en agua las hacen muy usadas en aplicación de recubrimiento a la intemperie, especialmente en impermeabilizaciones horizontales (Schweigger, 2005).

5.5.2.7 Pintura acrílica

Son las pinturas más recientes en el mercado, con una excelente resistencia. Es una pintura constituida por polímeros o copolímeros termoplásticos del ácido acrílico[91]. Los monómeros son líquidos incoloros que polimerizan fácilmente en presencia de luz, calor o estabilizadores como el peróxido de benzoilo[92] (Pellicer, 2003; Lewis, 2009).

5.5.2.8 Pintura alquídica

En pinturas alquídicas el aglutinante lo compone la resina alquídica[93]. Polímero de revestimiento termoestable, químicamente similar a las resinas de poliéster, elaborado por condensación mediante polimerización de un alcohol dihídrico[94] o polihídrico[95] (etilenglicol o glicerol) y un ácido polibásico[96] (anhídrido ftálico[97]), normalmente con un aceite secante modificador (Lewis, 2009).

La pintura se obtienen finalmente de la mezcla de resinas alquídicas y ácidos grasos vegetales, a lo que se puede añadir pigmentos, en el caso de no llevarlos hablaríamos de un barniz alquídico. Como disolvente usa el *white spirit*, el aguarrás vegetal y otros hidrocarburos. También puede llevar otro tipo de resinas que modifiquen su comportamiento, como resinas acrílicas, poliuretanos, etc.

El mecanismo de secado se produce por la evaporación del disolvente más una reacción química de resina alquídica con oxígeno, por sales de metales de transición como el cobalto. Actualmente se realizan estudios que proponen como sustituto del cobalto el manganeso, que no es perjudicial para el medio ambiente (Gorkum y Bouwman, 2005).

---

[91] Poseen unas excelentes propiedades de claridad, fuerza y estabilidad química, además de una gran resistencia a la intemperie (Kirk, 1962).

[92] O peróxido de dibenzoílo. Sólido cristalino blanco, ligeramente soluble en agua y soluble en disolventes orgánicos. Se emplea como agente blanqueante y desecante, y como catalizador de polimerización, ($(C_6H_5CO)_2O_2$) (Lapedes, 1981).

[93] Fue de las primeras resinas en aplicarse en la tecnología de recubrimientos de superficies. Mejorándose las propiedades mecánicas, la velocidad de secado y la durabilidad, en mucho mayor medida de lo que se disponía entonces (Kirk, 1962).

[94] Alcohol que contiene dos grupos hidroxilos (-OH) (Oxford-Complutense, 1999).

[95] O poliol, contiene tres o más grupos hidroxilos. Los alcoholes que tienen tres grupos se llaman glicéridos, los que tienen más de tres se denominan alcoholes de azúcar (Oxford-Complutense, 1999).

[96] O ácido poliprótico, son ácidos que tienen dos o más hidrógenos ionizables, v.g.- el ácido sulfúrico (H_2SO_4) es un ácido diprótico, al presentar dos hidrógenos (Costa, 2005).

[97] O anhídrico del ácido ftálico. Soluble en éter, en alcohol y en agua acliente. Se emplea en fabricación de colorantes, resinas y plásticos, posee cuatro hidrógenos, tetraprótico ($C_6H_4(CO)_2O$). (Lapedes, 1981).

5.5.2.9 Pintura al clorocaucho

Pintura cuya composición es un aglutinante de caucho tratado en solución de cloro, modificado con resinas al que se le añade un pigmento, que en caso de no llevarlo pasaría a ser barniz incoloro al clorocaucho. Para su manipulación necesita del empleo de disolventes como el xilol o la nafta[98] aromática. Su secado se produce por evaporación del disolvente (Glez. Martín, 1997; Pellicer, 2003).

5.5.2.10 Pintura bituminosa

Es un producto que se obtiene de la mezcla de derivados del petróleo como: betunes y alquitranes, que son sustancias termoplásticas con una alta adherencia. Dicho subproductos del petróleo se diluyen en disolventes como el *white spirit*, xileno, etc. Pudiendo llevar resinas para conseguir propiedades específicas y como carga la purpurina de aluminio (Glez. Martín, 1997; Pellicer, 2003).

5.5.2.11 Pintura de poliuretano

Se obtienen por una reacción entre resinas que contienen grupos hidroxilo con isocianatos[99]. Es una pintura que se presenta como simple o compuesta. Las de un solo componente tienen como agente catalizador a la humedad ambiente.

En caso de estar formada por dos elementos fundamentales, su composición contiene una resina y un catalizador, que al unirse generan un producto plástico con una elevada resistencia. La resina puede ser de poliéster o acrílica y el catalizador es un poliisocianato aromático o alifático (Pellicer, 2003; Lewis, 2009).

[98] Subproducto refinado del petróleo. Fracción de petróleo con una volatilidad intermedia entre la gasolina y el queroseno. Se emplea como disolvente para pinturas (Lapedes, 1981; Lewis, 2009).

[99] Grupo de derivados neutros de aminas primarias que contienen el radical isocianato, -NCO (Lapedes, 1981; Lewis 2009).

5.5.2.12 Pintura de resina epoxi

Es un tipo de pintura[100] cuya principal composición es un catalizador y una resina epoxi. Debido a los radicales libres contenidos en la resina epoxi, estos reaccionan con catalizadores como: poliaminas[101], poliamidas[102] y resinas fenólicas. Como en el caso de las pinturas de poliuretano pueden ser de uno o dos componentes. El secado se produce durante la reacción química (Pellicer, 2003; García Castán, 2007).

5.5.2.13 Pintura de resina vinílica

Es un producto compuesto por toda la serie de polímeros y resinas que se obtienen por polimerización o copolimerización de monómeros vinílicos que incluyen al cloruro y acetato de vinilo, cloruro de vinilideno[103], acrilato y metacrilato de metilo[104], acrilonitrilo[105], estireno[106], éteres vinílicos[107] y otros compuestos. Su secado no se produce por una reacción química, sino por la evaporación de los disolventes (Glez. Martín, 1997; Lewis, 2009).

[100] La designación habitual de resina epoxi en lugar de pintura epoxi es una sinécdoque, debido a que la resina contenida en la composición ocupa la designación del conjunto.

[101] Moléculas orgánicas de naturaleza policatiónica presentes en plantas, animales y microorganismos (Lewis, 2009).

[102] Polímero de condensación producido por la interacción del grupo amino de una molécula con un grupo carboxilo de otra molécula. Las cadenas se unen entre sí por enlaces de hidrógeno. Las poliamidas pueden encontarrse en la naturaleza, como la lana o la seda, y también ser sintéticas, como el nailon o el kevlar (Oxford–Complutense, 1999).

[103] O 1,1-dicloroeteno ó 1,1-dicloroetileno, es un compuesto organoclorado, líquido, incoloro, poco soluble en agua, pero soluble en disolventes orgánicos, ($C_2H_2Cl_2$) (Lewis, 2009).

[104] Líquido incoloro e inflamable, soluble en la mayoría de los disolventes orgánicos, pero insoluble en agua. Se emplea como monómero para resinas de polimetacrilato, ($CH_2C(CH_3)COOCH_3$) (Lapedes, 1981).

[105] Permite la reticulación de las cadenas poliméricas, aumentando la cohesión del polímero y aportando elasticidad y resiliencia a las pinturas, se usa también en la fabricación de fibras y caucho acrílico (CH_2=CH-CN) (Lapedes, 1981).

[106] Facilita la dispersión en pinturas plásticas, proporcionando al polímero su rigidez, su poder ligante, una alta resistencia al agua y resistencia al *blocking* (pegajosidad permanente en la pintura). Los polímeros derivados del estireno son resistentes a la saponificación y dan un aspecto brillante al acabado, (CH_2=CH-C_6H_6) (Schweigger, 2005).

[107] Líquido incoloro, inflamable y explosivo, soluble en alcohol, acetona y cloroformo, débilmente soluble en agua. Se utiliza en la fabricación de cloruro de polivinilo (Lewis, 2009).

5.5.2.14 Pintura de resina de silicona

Son pinturas muy apropiadas para su uso en exteriores, ya que su combinación de ligantes, resina acrílica con resinas de silicona, refuerzan su capacidad de hidrorepelencia al paso capilar del agua, pero permite una alta permeabilidad al vapor de agua. Esto es debido a la obtención de una película porosa de aspecto mate y poca elasticidad, que permite la permeabilidad al vapor de agua pero, a la vez, la resina de silicona le confiere la hidrofobicidad (Schweigger, 2005).

5.5.2.15 Pintura nitrocelulósica

En la composición de esta pintura entra el nitrato de celulosa como aglutinante, además de pigmentos y disolventes orgánicos. Recibe también el nombre de pintura al duco, ya que era el nombre que le asignaba la compañía DuPont (Glez. Martín, 1997; Pellicer, 2003).

5.5.2.16 Barnices

Son esmaltes sin pigmentos, por lo que son transparentes o semitransparentes, como en el caso de los esmaltes existen barnices grasos, barnices sintéticos y barnices acrílicos (García Castán, 2007).

5.5.2.17 Barniz de silicona

Es un material que se obtiene de la mezcla de silicio con distintos tipos de moléculas (oxígeno, hidrógeno, radicales orgánicos, etc.). Al ser un barniz y carecer de pigmentos es transparente (Glez. Martín, 1997; Pellicer, 2003).

5.5.2.18 Barniz alquídico

Pintura obtenida por la mezcla de resinas alquídicas y ácidos grasos, no se le añaden pigmentos (Pellicer, 2003).

5.5.2.19 Pintura al temple

Pintura cuyo aglutinante está constituido por una cola vegetal (celulósicas o de almidón) o animal (huevo o caseína[108]), más una carga de carbonato cálcico, albayalde[109] (carbonato de plomo) o yeso, pudiendo llevar algún pigmento, todo ello mezclado con agua que actúa como disolvente (Glez. Martín, 1997; Pellicer, 2003).

5.5.2.20 Pintura plástica

Constituida por resinas plásticas emulsionadas, disueltas en agua y con pigmentos resistentes a la alcalinidad. Ejemplos de los polímeros que se usan se tienen a los acrilatos, el estireno, derivados vinílicos, etc. Usa como disolvente el agua y como cargas el carbonato cálcico, el talco y el caolín. Su secado se produce por un proceso combinado de evaporación y la coalescencia de los polímeros. Existen pinturas plásticas preparadas para exteriores (Glez. Martín, 1997; Pellicer, 2003).

5.5.2.21 Pintura martelé

La principal característica de esta pintura es que su composición de aluminio se ve afectada por la acción de una silicona, dotando a la superficie de un acabado característico. El aglutinante que utiliza puede ser clorocaucho, resina alquídica o poliuretano (Glez. Martín, 1997; Pellicer, 2003).

5.5.2.22 Pintura de aluminio

La composición de esta pintura viene determinada por aluminio en polvo, barniz graso neutro o aglutinante fenólico (en caso de ambientes salinos). Estas pinturas poseen un acabado metálico brillante que las caracterizan, al reordenarse en la superficie los cristales de aluminio, produciendo un efecto "*leafing*"[110](Pellicer, 2003).

[108] Proteína perteneciente al grupo de las fosfoproteínas de la leche. Sólido blanco soluble en ácidos (Lapedes, 1981; Oxford-Complutense, 1999).

[109] Del árabe *al-bayûd*, "blancura", también se le designa como blanco de España.

[110] *"Flotación de escamas: flotación horizontal de pigmentos de efecto hacia la superficie de un material de recubrimiento poco después de su aplicación".*(UNE-EN ISO 4618:2014).

5.5.2.23 Pintura de protección contra el fuego

Es una pintura que tiene por finalidad retardar al máximo los efectos de un fuego, reaccionando ante las llamas de forma protectora del sustrato o extinguiendo la llama en el perímetro de la superficie pintada, ya que una pintura normal en contacto con el fuego reacciona carbonizándose, desprendiéndose en forma de polvo, y transmitiendo el aumento de temperatura al soporte.

La forma protectora de actuar es mediante la transformación de la pintura, por efecto del calor, en una costra que impide que el calor afecte al elemento constructivo que protege. El ácido bórico, los fosfatos y los silicatos incluidos en la composición de algunas pinturas, consiguen este efecto. Otro grupo de pinturas que actúa de forma pasiva, son las pinturas intumescentes, que reaccionan aumentando de volumen, impidiendo que la llama toque a la superficie pintada con este producto. Estas pinturas suelen estar compuestas por cuatro elementos principales: un agente deshidratante (polifosfato de amonio), un compuesto formador de residuo carbonoso (pentaeritrita[111] o dipentaeritritol), un agente espumante (melanina) y una resina acrílica.

La forma de extinguir el fuego alrededor de las pinturas, se produce mediante una reacción química que se inicia al entrar en contacto con la llama, lo que elimina el comburente en el fuego. Está el caso del pigmento cuya composición es antimonita (Sb_2O_3), que al reaccionar con el fuego se transforma en óxido antimónico (Sb_2O_5), consumiendo el oxígeno que le rodea, y está el caso de pinturas en cuya composición entran compuestos amónicos, que al reaccionar con las llamas, emiten unos gases de amoníaco que se transforman en una barrera protectora (Chico et ál., 2005).

[111] Se obtiene de la condensación del acetaldehído con formaldehido en un medio alcalino. Se usa en barnices especiales, en plastificantes, en aceites secantes sintéticos y en agentes de hinchado de pintura (intumescencia) $(CH_2OH)_3CCH_2OCH_2C(CH_2OH)_3$ (Lewis, 2009).

5.6 PATOLOGÍAS EN LAS PINTURAS

Son muchos los factores que afectan a la vida útil de una pintura, desde una mala aplicación, una mala preparación del soporte, deterioro ambiental, el empleo de un material de baja calidad, hasta la aplicación de una pintura inadecuada para el uso final del producto, manifestándose esta degradación en su aspecto exterior de muchas maneras. Las principales patologías que presentan las pinturas son las siguientes:

5.6.1 Abrasión

Desgaste de la superficie de una pintura, producido por frote o rozamiento de algún elemento (UNE-EN ISO 4618:2014).

5.6.2 Amarilleamiento

Es un cambio en la coloración de las pinturas hacia el amarillo, por efecto de la foto-oxidación o la degradación de los polímeros existentes. Los esmaltes acrílicos son muy resistentes a estos cambios (García Castán, 2007).

5.6.3 Ampollamiento

Deformación de la superficie por formación de burbujas, debido a la falta de adherencia puntual de la lámina de pintura o una de sus capas. Cuando las ampollas son formadas por un exceso de calor o por el efecto de la exposición a la luz UV, se denomina a esta patología *blistering*. La regulación del grado de ampollamiento se realiza con la norma UNE-EN ISO 4628-2:2003, estableciendo la valoración que describen las ampollas de un recubrimiento en términos de cantidad (densidad) y tamaño. (Aglan et ál., 2008; UNE-EN ISO 4618:2014).

5.6.4 Arrugamiento

Aparición de pliegues durante el secado (UNE-EN ISO 4618:2014).

5.6.5 Burbuja

Formación de cavidades esféricas abiertas o cerradas, debido a una incorrecta evaporación del disolvente (UNE-EN ISO 4618:2014).

5.6.6 Caleo, calcinado o enyesamiento

También conocido por su término en inglés *chalking*. Se produce por la aparición de polvo de pigmentos u otro compuestos de la pintura en la superficie del recubrimiento, debido a la descomposición del ligante (García Castán, 2007).

5.6.7 Cisura

Aparición de pequeñas depresiones, causadas por partículas de material incompatible, que caen durante el proceso de secado o que están presentes en la propia pintura. Lo que provoca que el peso de la partícula genere la formación de pequeños "platillos". Para prevenirlo hay que añadir a la composición aditivos que reduzcan la tensión interfacial, para poder absorber a dichas partículas (en inglés, *cissing*) (Bentley y Turner, 1999).

5.6.8 Cordel o cordón

Son huellas de la brocha en la superficie de la pintura y que no desaparecen una vez esta ha secado (García Castán, 2007).

5.6.9 Cráteres

Son huellas circulares en la superficie de la pintura, debida a la presencia de contaminantes en el sustrato, que impiden la humectación adecuada y repelen la pintura que allí se deposita (García Castán, 2007).

5.6.10 Cuarteamiento o craquelado

Aparición de fisuras o líneas de desprendimiento, debidas a tensiones diferenciales en la superficie de la película. Pueden ser regulares, irregulares, con forma cruciforme, con forma de patas de gallo, de piel de cocodrilo, etc. (en inglés, *mud cracking*) (UNE-EN ISO 4618:2014). La norma UNE-EN ISO 4628-4:2003 regula el grado de agrietamiento mediante la valoración que describen las grietas en un recubrimiento en términos de cantidad, tamaño y profundidad. Durante la evaporación del disolvente en un recubrimiento, se produce una pérdida del volumen inicial y la aparición de tensiones que conducen a la aparición de grietas en la película de pintura, debido a diversas causas como: insuficiente rigidez del polímero, absorción excesiva del sustrato que provoca el arrastre de partículas de la dispersión desestabilizando la proporción de elementos en las capas superficiales, una proporción de cargas y pigmentos inadecuada, o provocado por un secado muy rápido (Schweigger, 2005).

5.6.11 Decoloración

Pérdida del color de la pintura (García Castán, 2007).

5.6.12 Depósitos

Aparición de impurezas en la superficie de un recubrimiento (UNE-EN ISO 4618:2014).

5.6.13 Descamación

Separación de la lámina de pintura de pequeñas áreas de la misma, debido a una pérdida de adherencia. La norma que regula el grado de descamación es la UNE-EN ISO 4628-5:2003, que determina la valoración que describe el desprendimiento de escamas en áreas de un recubrimiento, en términos de cantidad, tamaño y profundidad. (UNE-EN ISO 4618:2014).

5.6.14 Descolgamiento

Es la falta de consistencia superficial que tiene como consecuencia el deslizamiento de las capas de pintura, provocando ondas en la superficie que rompen con la uniformidad del resto (García Castán, 2007).

5.6.15 Desgaste

Diferencia de la reflexión de la luz en un área en comparación con el resto del recubrimiento (UNE-EN ISO 4618:2014).

5.6.16 Eflorescencias

Son formaciones de sales en la pintura, que aparecen por la evaporación del agua contenida entre la lámina de pintura y el sustrato (García Castán, 2007).

5.6.17 Escarchado

Aparición de surcos finos en la superficie con forma similar a los cristales de hielo (UNE-EN ISO 4618:2014).

5.6.18 Exudación o sudoración

Aparición de compuestos líquidos en la superficie de la película (UNE-EN ISO 4618:2014).

5.6.19 Floculación

Se debe a una agrupación de pigmentos durante el secado de la pintura en la superficie, lo que provoca el cambio de color (en inglés, *floating*; cuando el problema es más grave se designa como *flooding*) (Bentley y Turner, 1999; García Castán, 2007).

5.6.20 *Flop*

Diferente efecto visual que presenta la pintura en función del ángulo de observación (García Castán, 2007).

5.6.21 Flotación

Disgregación de pigmentos en la superficie, generando áreas irregulares de color (UNE-EN ISO 4618:2014).

5.6.22 Hinchamiento

Aumento del volumen en una entrecapa de la lámina de pintura o de la propia pintura con el sustrato, debido a la absorción de un líquido o vapor (UNE-EN ISO 4618:2014).

5.6.23 Lágrima

Descolgamiento puntual de un área de la superficie con esta forma característica (UNE-EN ISO 4618:2014).

5.6.24 *Leafing*

Tratamiento mediante el cual los pigmentos flotan hasta la superficie, formando una capa impermeable. Suelen ser pigmentos de aluminio (García Castán, 2007).

5.6.25 Levantamiento

Cuando una capa, o varias, se despegan del resto de la pintura, provocando un hinchamiento por efecto de la evaporación del disolvente (UNE-EN ISO 4618:2014).

5.6.26 Metamerismo

Diferencias en la apreciación del color en función de la luz con que se ilumina a la superficie (García Castán, 2007).

5.6.27 Mordiente

Falta de secado en la superficie de una pintura y, por tanto, sensación de pegajosidad (García Castán, 2007).

5.6.28 Moteado

Presencia de áreas de formas irregulares de aspecto poco uniforme en color y/o brillo (UNE-EN ISO 4618:2014).

5.6.29 Ojos de pez

Son formaciones de cráteres en la superficie de la pintura, en cuyo centro aparece una impureza (UNE-EN ISO 4618:2014).

5.6.30 Pegajosidad residual

Propiedad que se da en algunas pinturas por una falta de curado inadecuado (en inglés, *blocking*) (UNE-EN ISO 4618:2014).

5.6.31 Pelado o exfoliación

Pérdida de adherencia en áreas del recubrimiento (UNE-EN ISO 4618:2014).

5.6.32 Piel de naranja

Aspecto de relieve, con aspecto de piel de naranja, en la superficie por una graduación en la evaporación de los disolventes (García Castán, 2007).

5.6.33 *Pot life*

Se conoce por este término a la vida de la mezcla, en el caso de pinturas de dos componentes o el caso de los *wash-primers*, por encima de este valor la reacción no se produciría o sería deficiente (García Castán, 2007; Calvo, 2014).

5.6.34 Puntos de aguja

Deterioro de la superficie por aparición de orificios pequeños de aspecto semejante a los provocados por una aguja (UNE-EN ISO 4618:2014).

5.6.35 Rechupado

O rechupes, diferencias de brillo y/o textura por una variación de la absorción de la película a lo largo del sustrato (UNE-EN ISO 4618:2014).

5.6.36 Sangrado

Graduación del color en la superficie, debido a las imperfecciones del sustrato o a la difusión del color de un elemento a otro, provocando un teñido no deseado (García Castán, 2007; UNE-EN ISO 4618:2014).

5.6.37 Sinéresis

Separación del disolvente del aglutinante, formando un líquido de menor densidad que sobrenada sobre el otro. Se da en los envases (García Castán, 2007).

5.6.38 Velo o velado

Pérdida del brillo u opalescencia en el acabado final, debido a la presencia de humedad y/o a la precipitación de uno de sus constituyentes sólidos del recubrimiento (García Castán, 2007; UNE-EN ISO 4618:2014).

Diagrama de las distintas propiedades de las pinturas según su aglutinante.

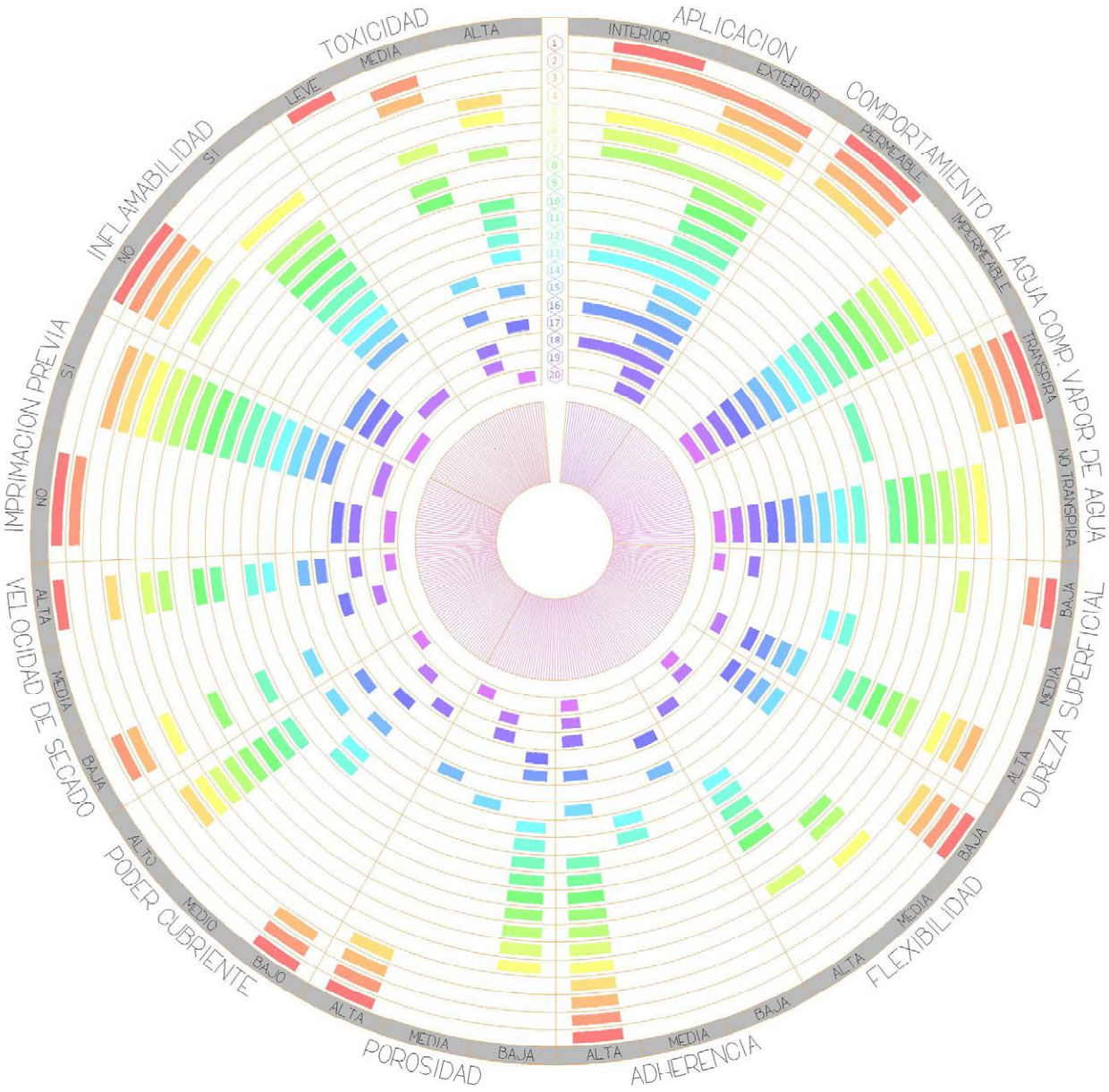


Imagen 5.5 – Las características expuestas en este cuadro son orientativas, ya que según las propiedades que quiera mejorar el fabricante, estas pueden variar. ***1****-Pintura al temple;* ***2****-Pintura a la cal;* ***3****-Pintura al cemento;* ***4****-Pintura al silicato;* ***5****-Pintura al esmalte graso;* ***6****-Pintura plástica;* ***7****-Esmalte sintético;* ***8****-Pintura bituminosa;* ***9****-Pintura al clorocaucho;* ***10****-Pintura de poliuretano;* ***11****-Pintura epoxi;* ***12****-Pintura vinílica;* ***13****-Pintura acrílica;* ***14****-Pintura de cinc silicato;* ***15****-Pintura nitrocelulósica;* ***16****-Martelé;* ***17****-Pintura de aluminio;* ***18****-Silicona;* ***19****-Pintura alquídica;* ***20****-Pintura ignífuga.*

5.7 REFERENCIAS

5.1 – AGLAN, H., CALHOUN, M., ALLIE, L. Effect of UV and hygrothermal aging on the mechanical performance of polyurethane elastomers. *Journal of applied polymer science*, 2008, vol. 108, nº 1, p. 558-564.

5.2 - BENTLEY, J., TURNER, G.P.A. Introduction to paint chemistry. *Chapman and Hall,* 1999.

5.3 - CALVO CARBONELL, J. Pinturas y recubrimientos. *Ediciones Díaz de Santos, S.A., Madrid,* 2011.

5.4 - CALVO CARBONELL, J. Pinturas y barnices: tecnología básica. *Ediciones Díaz de Santos, S.A., Madrid,* 2014.

5.5 - CHICO, B., LÓPEZ-DELGADO, A., LOBO, M.A., et ál. Estudio de la capacidad para intumescer de dos sistemas de pintura expuestos a ambientes internos agresivos. *Revista de metalurgia*, 2005, vol. 41, nº Extra, p. 423-427.

5.6 - COSTA, J.M. Diccionario de química física. *Ediciones Díaz de Santos*, 2005.

5.7 - GARCÍA CASTÁN, J. Manual de la pintura en la construcción. *ANSPI, Federación Nacional de empresarios pintores, 4ª edición, Barcelona,* 2007.

5.8 - GONZÁLEZ MARTÍN, J. La pintura en la construcción. *Fundación Escuela de la Edificación, COAATM, Madrid,* 1997.

5.9 - GORKUM, R., BOUWMAN, E. The oxidative drying of alkyd paint catalysed by metal complexes. *Coordination Chemistry Reviews*, 2005, vol. 249, nº 17-18, p. 1709-1728.

5.10 - JAMES, T.G.H. Pintura egipcia. *Ediciones AKAL,* 1999.

5.11 - KIRK, R.E., OTHMER, D.F. Enciclopedia de tecnología química. *Primera edición en español*. 1962, vol. 12, p. 417.

5.12 - LAMBOURNE, R., STRIVENS, T.A. Paint and surface coatings: theory and practice. *Elsevier*, 1999.

5.13 - LAPEDES, D.N. Diccionario de términos científicos y técnicos. *Barcelona: Marcombo, edited by Lapedes, Daniel N.,* 1981.

5.14 - LEWIS, R.J. Hawley diccionario de química y productos químicos. *Ediciones Omega*, 2009.

5.15 - MATTEINI, M., MOLES, A. La Chimica nel restauro, i materiali dell´arte pittorica. *Nardini Editore, Firenze, Italia,* 1989.

5.16 - MAYER, R. The artist´s handbook of materials and techniques. *Penguin Books USA Inc., fith edition,* 1991.

5.17 - OXFORD-COMPLUTENSE, Diccionarios. Química. *Madrid: Editorial Complutense,* 1999.

5.18 - PALET I CASAS, A. Tratado de Pintura: color, pigmentos y ensayo. *Edicions Universitat Barcelona,* 2002.

5.19 - PELLICER DAVIÑA, D. Revestimientos y Pinturas. *CIE Inversiones Editoriales*, 2003, p. 183-229.

5.20 - PIKE, A.W.G., HOFFMANN, D.L., GARCIA-DIEZ, M., et al. U-series dating of Paleolithic art in 11 caves in Spain. *Science*, 2012, vol. 336, nº 6087, p. 1409-1413.

5.21 - REICHEL, A., HOCHBERG, A., KÖPKE, C. Plaster, render, paint and coatings: details, products, case studies. *Walter de Gruyter*, 2004, p. 61-78.

5.22 - SCHWEIGGER, E. Manual de pinturas y recubrimientos plásticos. *Ediciones Díaz de Santos,* 2005.

5.23 - UNE-EN ISO. Pinturas y barnices: términos y definiciones. 4618:2014.

5.24 - UNE-EN ISO. Pinturas y barnices: Evaluación de la degradación de los recubrimientos. Designación de la intensidad, cantidad y tamaño de los tipos más comunes de defectos. Parte 2: Evaluación del grado de ampollamiento. 4628-2:2003.

5.25 - UNE-EN ISO. Pinturas y barnices: Evaluación de la degradación de los recubrimientos. Designación de la intensidad, cantidad y tamaño de los tipos más comunes de defectos. Parte 4: Evaluación del grado de agrietamiento. 4628-4:2003.

5.26 - UNIVERSAL, Enciclopedia Gran Larousse. *Larousse editorial, España,* 2006.

5.27 - UNIVERSAL, Gran Diccionario Enciclopédico. *DURVAN. SA de Ediciones Colón de Larreátegui, SA de Promoción y Ediciones Club Internacional del Libro*, 1992.

PROCEDIMIENTO EXPERIMENTAL: SELECCIÓN DE MATERIALES . 6

"En la naturaleza nada hay superfluo."

Abu al-Walid Muhammad ibn Ruchd (Averroes)

Consideraciones sobre el capítulo

De qué materiales partir, cuáles serán los más adecuados, qué porcentajes o combinaciones darán mejor resultado, qué procesado seguir, qué prestaciones se buscan. Todas estas cuestiones se van planteando al comienzo de la experimentación y son, como decía Heidegger, las preguntas que suponen el comienzo del camino del conocimiento. Dependiendo de este comienzo, se determinará el desarrollo de la estructura del diseño experimental.

Para el desarrollo de la experimentación, se debe estructurar el proceso investigador desde la base, desde los elementos de partida, por lo que se comienza con la elección de los materiales más adecuados que puedan servir mejor a las propiedades que se buscan.

Se procede a establecer los criterios generales de la preselección de materiales.

6.1 PRESELECCIÓN DE PINTURAS

En la actualidad existen numerosas investigaciones que desarrollan mejorar las propiedades de los recubrimientos, aunque son muy pocas las que lo hacen sobre pinturas nanotecnológicas aplicadas a la construcción.

La tesis tiene como objetivo analizar qué propiedades se mejoran o se innovan en las pinturas para exteriores, gracias a la nanotecnología, para ello se parte de seleccionar una familia de pinturas que ya se han investigado y han resultado ser compatibles con el grafeno.

> pintura acrílica
>
> pintura alquídica
>
> pintura de poliuretano
>
> resina epoxi

Estas cuatro pinturas, son las que las publicaciones científicas, recogen como compatibles para combinarse con grafeno. Las cuatro poseen aglutinantes orgánicos, por lo que para el desarrollo de la investigación se va a ampliar con otros dos tipos de carácter inorgánico:

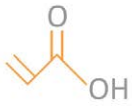
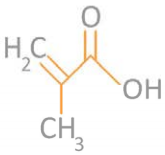
> pintura a la cal
>
> pintura al silicato

A continuación se describen las pinturas a emplear en la tesis, junto con las investigaciones que describen el uso de sus resinas reforzadas con variantes del grafeno.

6.1.1 Pintura acrílica

En el departamento de industria e ingeniería mecánica de la Universidad de Illinois (Chicago), han combinado una emulsión acrílica con grafeno multicapa para obtener un papel de alta conductividad, con una buena flexibilidad y adherencia al soporte (Mates et ál., 2015). En el Instituto Tecnológico de Turín se emplea una formulación de tintas compuestas por una base acrílica y óxido de grafeno, con el objetivo de crear circuitos electrónicos mediante la impresión directa por inyección de una tinta conductora (Giardi et ál., 2013).

La pintura acrílica se obtiene a partir de la resina acrílica y según la ISO 4618:2014 se define resina acrílica como "*aquella resina sintética resultante de la polimerización o copolimerización del ácido acrílico*[112] *y/o monómeros metacrílicos, con frecuencia con otros monómeros*".

	fórmula estructural	fórmula molecular
ácido acrílico		$C_3H_4O_2$
ácido metacrílico		$C_4H_6O_2$

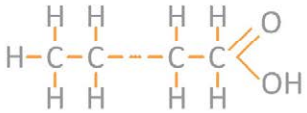
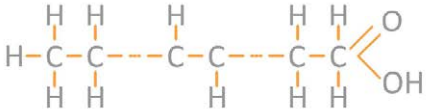
6.1.2 Pintura alquídica

Son varias las Universidades que han realizado experimentos buscando la protección contra la corrosión a partir de pinturas alquídicas, utilizando para ello el uso del grafeno (Romo et ál., 2011). El equipo de Krishnamoorthy, de la Universidad Nacional de Jeju (Corea del Sur), ha investigado sobre la posibilidad de desarrollar un material compuesto formado por pintura alquídica y GO, con el objetivo de obtener un recubrimiento protector del óxido, dando unos resultados positivos, aunque se encuentran aún en fase de investigación (Krishnamoorthy et ál., 2014).

[112] Se trata del ácido carboxílico insaturado más simple. Se utilizan como monómeros auxiliares en muchas dispersiones, teniendo como misión la estabilización de las mismas y protegerlas de las fuerzas de cizallamiento que se producen durante su manipulación (Schweigger, 2005).

Recientemente se ha preparado un bionanocompuesto, utilizando como base aceite de *Jatropha curcas*[113] en una solución alquídica/epoxi/GO, en el Departamento de Ciencias Químicas de la Universidad de Tezpur (India), que mejora las propiedades térmicas y mecánicas en un 133% y un 68% respectivamente, con solo un 3% de GO en peso (Gogoi et ál., 2015).

Según la ISO 4618:2014 se define resina alquídica como "*aquella resina sintética resultante de la policondensación de ácidos grasos (o aceites) y ácidos carbónicos con polioles*[114]*".*

	fórmula estructural	fórmula molecular
ácido carbónico		$H_2C\ O_3$
ácido graso saturado		$CH_4(CH_2)_nCOOH$
ácido graso insaturado		$CH_3(CH_2)_nCOOH{=}CH(CH_2)_mCOOH$
poliol		$C_nH2_{n+2}O_n$

6.1.3 Pintura de poliuretano

En la Universidad de Ulsan (Corea del Sur), han preparado un nanocompuesto con poliuretano de base agua y hojas de grafeno funcionalizadas (FGS, *functionalized graphene sheets*), que mejoran la conductividad unas 105 veces con un 2% de FGS (Raghu et ál., 2008). En el Departamento de Ingeniería Química y Ciencia de los Materiales, en la Universidad de Minnesota (EEUU), también han estudiado las propiedades eléctricas de un nanocompuestos formado por GO y TPU[115],un poliuretano termoplástico, mejorando la conductividad y reduciendo la permeabilidad al nitrógeno, consiguiendo un efecto barrera (Kim et ál., 2010).

[113] Planta arbustiva del género de plantas tropicales cuyas semillas son los "piñones de la India" o "nuez de las Barbadas" con propiedades medicinales.

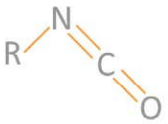
[114] Son alcoholes polihídricos con varios grupos hidroxilo.

[115] Del inglés, *thermoplastic polyurethane*.

No solo es posible mejorar la conductividad, la resistencia a tracción de estas pinturas se ha visto mejorada en un 73%, con la presencia de un 1% en peso de FGO[116], óxido de grafeno funcionalizado (Yu et ál., 2012).

Nanocopos de grafeno, en diferentes concentraciones, han sido añadidos a recubrimientos de poliuretano, sometiéndose a la acción de la intemperie, a los rayos UV y a la acción de la corrosión. La experimentación ha demostrado que se ha mejorado frente a los UV y a la corrosión (Nuraje et ál., 2013).

Según la ISO 4618:2014 se define resina de poliuretano como "*aquella resina sintética resultante de la reacción de isocianatos polifuncionales con compuestos que contienen grupos hidroxilo reactivos".*

	fórmula estructural	fórmula molecular
isocianatos		-N=C=O
grupo hidroxilo		HO^-

6.1.4 Resina epoxi

El equipo de Liang et álii, en la Universidad de Nankai (China), han realizado compuestos de rGO con resina epoxi y han sido sometidos a estudios de interferencia electromagnética, como elemento de blindaje y protección ante dichas interferencias, aunque no consiguieron mejoras mecánicas (Liang et ál., 2009).

En el Instituto Politécnico de Renssealer de Nueva York, se consiguió mejorar la resistencia de un nanocompuesto formado por láminas de grafeno funcionalizado (FGS) y resina epoxi, reduciendo drásticamente la tasa de propagación de grietas con respecto al epoxi sin reforzar unas 25 veces (Rafiee et ál., 2010).

Pequeñas adiciones de óxido de grafeno en peso, mejoran el comportamiento mecánico de una matriz de resina epoxi. Para un refuerzo de 1% en peso de GO se mejora entre 28-111% en la resistencia a la fractura y hasta un 1580% en la tensión uniaxial a la fatiga (Bortz et ál., 2012).

[116] Del inglés, *functionalized graphene oxide*.

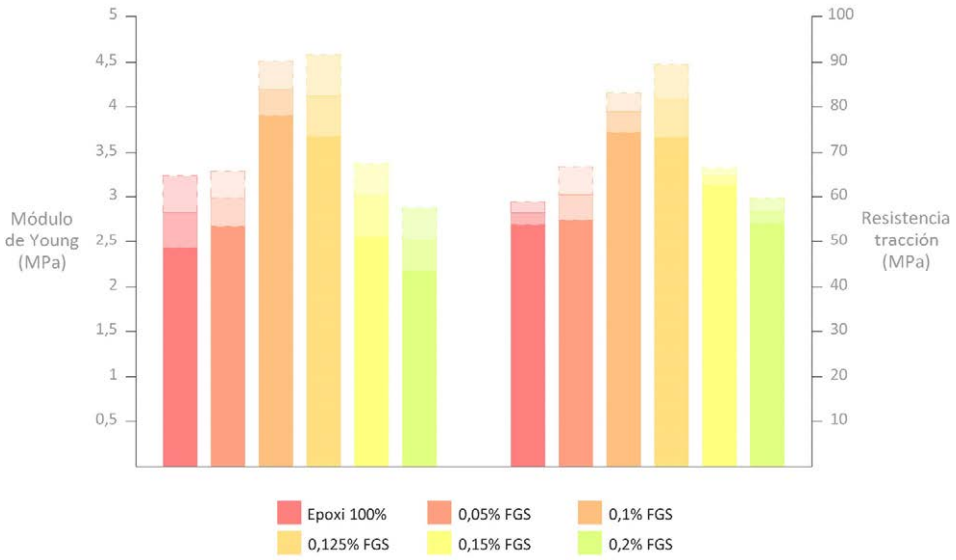
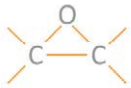
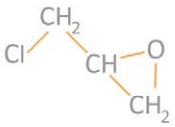
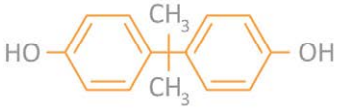


Gráfico 6.1 – Imagen de la modificación de las propiedades mecánicas de las muestras dopadas con grafeno, con distintos porcentajes en peso. Fuente: Rafiee et ál., 2010.

La investigación realizada en la Universidad Tecnológica de Nanyang (Singapur), el grafeno funcionalizado mezclado con imidazol mostró una alta compatibilidad con la resina epoxi, mejorando su resistencia a tracción y el módulo de Young, en un 97% y un 12% respectivamente, con sólo un 0,4% en peso del nanocompuesto grafeno/imidazol (Liu et ál., 2012).

En la Universidad de Lubbock (Texas), se obtuvieron mejoras del 38% en la resistencia a tracción y una mejora del 37% en el módulo de Young, con un 0,46% en volumen de carga de grafeno (Wajid et ál., 2013).

Según la ISO 4618:2014 se define resina epoxídica como "*aquella resina sintética que contiene grupos epoxi, normalmente preparada a partir de epiclorhidrina*[117] *y un bisfenol*[118]*"*.

	fórmula estructural	fórmula molecular
grupo epoxi		=COC=
epiclorhidrina		C_3H_5ClO
bisfenol		$C_{15}H_{16}O_2$

[117] Óxido de cloropropileno. Líquido inestable muy volátil con olor a cloroformo, miscible con la mayoría de los disolventes orgánicos (Lewis, 2009).

[118] Es intermediario en la elaboración de resinas epoxi y determinadas resinas de poliéster, actúa como fungicida y retardante de llama. (Lewis, 2009).

Como se ve, lo existente en las publicaciones científicas, recoge la mezcla de algunas pinturas con grafeno, teniendo todas ellas en común un aglutinante de carácter orgánico. Para el desarrollo de la tesis, se amplia a pinturas con un vehículo fijo inorgánico, con lo que se comprobará si estos nuevos ligantes aportan mejoras a las propiedades iniciales de las pinturas.

6.1.5 Pintura a la cal

No se ha encontrado ninguna publicación científica indexada que recoja el estudio de un nanocompuesto formado por pintura a la cal y un derivado del grafeno. Si bien, existe en el mercado una pintura que presenta esta composición, producto perteneciente a la empresa IEdi, S.A. Este producto utiliza como aditivo grafeno dentro de una dispersión acuosa de polímero estireno-éster acrílico, dentro de la matriz de cal[119].

6.1.6 Pintura al silicato

Tampoco se ha encontrado ninguna publicación científica que recoja la combinación pintura al silicato con grafeno, ni se ha encontrado un producto en el mercado que lo contenga.

[119] Graphenstone es la marca registrada del producto. Posee certificaciones por centros tecnológicos como Tecnalia - Cidemco y Aidico (Instituto tecnológico de la Construcción) que garantizan su aptitud como pintura ecológica para su uso en construcción

6.2 PRESELECCIÓN DE DERIVADOS DEL GRAFENO

El grafeno, como se ha visto en el capítulo 4 de esta tesis, presenta diversas formas de estructurarse, como los artículos que recogen la posibilidad de aplicarlo en pintura se reducen al uso de GO y rGO, son finalmente estas dos variantes las que se han usado en la experimentación.

6.2.1 GO

Son láminas individuales de óxido de grafito, obtenidas mediante la dispersión y exfoliación en agua o en determinados disolventes orgánicos[120]. Presenta una estructura no estequiométrica, donde se encuentran dos tipos de regiones dispuestas al azar que dependen del grado de oxidación, identificándose grupos funcionales en su composición (Lerf et ál., 1998):

grupos hidroxilo y epoxi en el plano _____ grupos carboxilo y carbonilo en los bordes

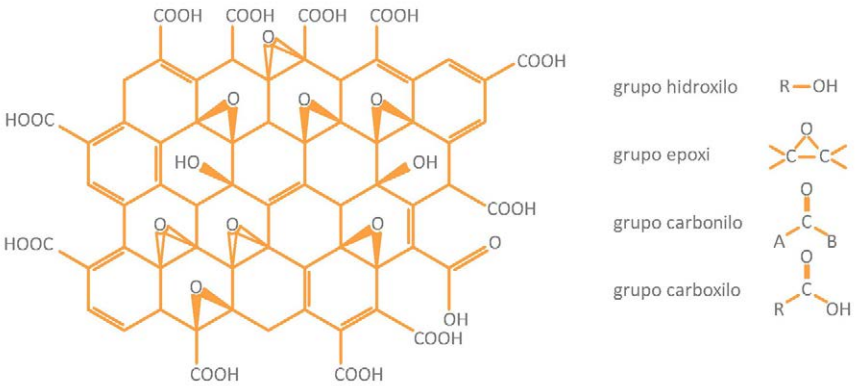


Imagen 6.1 –Representación esquemática de la estructura química del óxido de grafeno. Fuente: Prochimial Surfaces, 2015.

Las moléculas orgánicas se componen generalmente de dos partes muy diferenciadas, la base carbonatada y los grupos funcionales, siendo esta última parte donde radica la reactividad química de la molécula orgánica. Un determinado grupo funcional se comporta de manera totalmente similar en todas las moléculas que lo contienen, por lo que el comportamiento químico de los compuestos es predecible, de hecho los compuestos orgánicos se clasifican por la presencia o no de los grupos funcionales. Variando el número de ellos, en función del proceso seguido para su sintetización. Los grupos funcionales van a afectar de una forma directa a las propiedades electrónicas, mecánicas y electroquímicas, y son las que lo diferencian del grafeno puro.

[120] N-dimetilformamida, N-metil-2 pirrolidona, tetrahidrofurano y etilenglicol (Paredes et ál., 2008).

El oxígeno polarizado de los grupos funcionales hace que el GO sea fuertemente hidrófilo, lo que le hace ser fácilmente dispersable en numerosos disolventes, cualidad que es fundamental para el propósito de esta tesis.

Las dispersiones que se obtienen del GO son estables, al mantenerse en el tiempo la polarización de los grupos oxigenados, lo que le permite depositarse sobre diversos sustratos y obtener películas continuas (Chen et ál., 2012).

6.2.2 rGO

La obtención del rGO se realiza mediante la reducción química del GO, con la consiguiente pérdida de la mayoría de los grupos funcionales[121] y la formación de una estructura muy hetereogénea con zonas donde existen láminas de grafeno sin impurezas, con un tamaño variable de entre 3-6 nm, intercalado con zonas donde existen agrupaciones de láminas con grupos funcionales y presencia de defectos como vacantes.

El rGO, a diferencia del GO, posee un carácter hidrofóbico al carecer prácticamente de todos los grupos funcionales. Sin embargo el rGO posee una mayor conductividad eléctrica que el GO. La posible dificultad del rGO en la dispersabilidad en las soluciones, se ha tenido en cuenta en esta experimentación, con el fin de ver sus limitaciones prácticas.

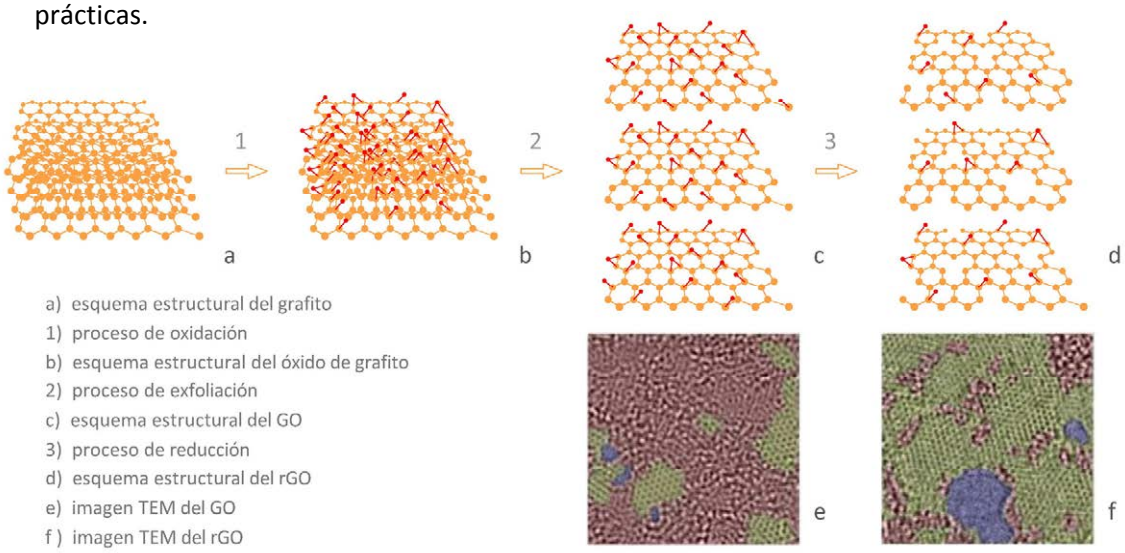


Imagen 6.2 –Proceso de obtención del rGO a partir del grafito. Imágenes TEM del GO y del rGO, dondes se aprecian las distintas zonas: defectos-huecos (azul), grupos funcionales (rojo) y zonas sin defectos (verde). Fuente: Erickson et ál., 2010.

[121] Como se explicó en el apartado 4.2.14.

Imagen 6.3 –Muestras de GO y rGO empleadas en la experimentación, dentro de la vitrina extractora de gases del IETcc[122].

6.3 SUSTRATO

Se elige el vidrio como sustrato para las muestras de pintura, ya que este material, químicamente inerte e isótropo, no va a presentar reacciones químicas descontroladas, lo que permite evaluar mejor los procesos de cambio que se vayan produciendo en la pintura tratada con grafeno.

Para la confección de las muestras se decide utilizar portaobjetos de vidrio de cantos pulidos y dimensiones 26 x 76 mm y un espesor entre 1,0-1,2 mm.

Se limpian y almacenan según la UNE-EN ISO 1514:2004[123].

Las marcas empleadas son: Labbox, Knittel glass y Euromex microscopes Holland. Son vidrios de tipo borosilicato "3.3", tal como se define en la norma ISO 3585:1999, con un bajo coeficiente de expansión lineal (3,3 x 10^{-6} K^{-1}). Siendo la composición aproximada del vidrio:

Componentes químicos	Proporción wt %
SiO_2	80,4 %
B_2O_3	13,0 %
Na_2O	4,2 %
Al_2O_3	2,4 %

Tabla 6.1 –Composición del vidrio de los portaobjetos. Fuente: Labbox, 2015.

[122] Instituto Eduardo Torroja de ciencias de la construcción de Madrid.

[123] El proceso de preparación y almacenaje de los portaobjetos se describe con detalle en el pto. 8.1.3 de esta tesis.

6.4 MATERIALES UTILIZADOS

Es fundamental que para la elección de los materiales, estos deberán ser de buena calidad para poder obtener con garantías una experimentación fiable, y llegar a obtener los compuestos con las prestaciones que buscamos. Las impurezas existentes en una pintura tienen una gran influencia en la degradación de las mismas (Allen et ál., 1995). Finalmente los materiales utilizados en la experimentación fueron:

6.4.1 Pinturas

- Pintura acrílica al agua. Envase de 1 litro.
- Pintura acrílica disolvente orgánico. Envase de 1 litro.
- Pintura alquídica al agua. Envase 1,5 litros.
- Pintura alquídica disolvente orgánico. Envase 1,5 litros.
- Pintura a la cal al agua. Envase de 1 litro.
- Pintura a la cal con disolvente orgánico. Envase de 1 litro.
- Pintura de poliuretano monocomponente al agua. Envase de 1 litro.
- Pintura de poliuretano monocomponente con disolvente orgánico. Envase de 1 litro.
- Pintura al silicato al agua. Envase de 1 litro.
- Pintura al silicato con disolvente orgánico. Envase 1,5 litros.
- Resina epoxi monocomponente al agua. Envase 1,5 litros.
- Resina epoxi monocomponente con disolvente orgánico. Envase 1,5 litros.

Las pinturas empleadas fueron suministradas por las empresas madrileñas: Proliser S.L. y La Pinturería.

Se decide elegir el color blanco para todos los tipos de pintura, con el objetivo de ver con mayor nitidez los cambios cromáticos que se van produciendo al añadir el grafeno en distintas proporciones y someter las muestras a distintos ensayos de comportamiento.

Para simplificar la designación de las distintas muestras de pintura, se decide utilizar la siguiente nomenclatura:

Pintura acrílica al agua ..... **Paa**

Pintura acrílica con disolvente orgánico ..... **Pad**

Pintura alquídica al agua ..... **PAa**

Pintura alquídica con disolvente orgánico ..... **PAd**

Pintura a la cal al agua ..... **PCa**

Pintura a la cal con disolvente orgánico ..... **PCd**

Pintura de poliuretano al agua ..... **PPa**

Pintura de poliuretano con disolvente orgánico ..... **PPd**

Pintura al silicato al agua ..... **PSa**

Pintura al silicato con disolvente orgánico ..... **PSd**

Resina epoxi al agua ..... **REa**

Resina epoxi con disolvente orgánico ..... **REd**

Imagen 6.4 –Envases de las pinturas empleadas en la experimentación, dentro de la vitrina extractora de gases del IETcc.

6.4.1.1 Composición de las pinturas

Se parte de la documentación facilitada por las dos empresas suministradoras de las pinturas que se van a emplear en la experimentación:

Tipo	aglutinante	disolvente
Paa	ácido acrílico; ácido metacríico	agua
Pad	ácido acrílico; ácido metacrílico	nafta; xileno
PAa	ácido graso saturado; ácido carbónico	agua
PAd	ácido graso saturado; ácido graso insaturado ácido carbónico	2-butanona-oxima; 2-etilhexanoato de cobalto; xileno; etilbenceno
PCa	hidróxido de calcio	agua
PCd	hidróxido de calcio	mezcla de isómeros de xileno; nafta
PPa	isocianato; glicol; hidroxilo	agua
PPd	isocianato; hidroxilo, amina; tiol	ésteres; nafta ligera; hidrocarburos aromáticos
PSa	silicato potásico; silicato sódico	agua
PSd	silicato potásico; silicato sódico	tolueno, acetato de metilo; nafta; 2-octil-2n-isotiazol-3-ona; metanol
REa	epoxi; epiclorhidrina; bisfenol	agua
REd	epoxi; epiclorhidrina; bisfenol	hidrocarburo aromático; alcohol; ésteres

No se ha facilitado ni la proporción, ni los demás elementos de la composición (pigmentos, cargas, aditivos).

6.4.2 Derivados del grafeno

- Óxido de grafeno. Laboratorios Avanzare. Envase 250 g. En una mezcla al 50% de agua.

- Óxido de grafeno reducido. Laboratorios Avanzare. Envase 250 g.

Su almacenaje se realizó en las dependencias del Instituto Eduardo Torroja, a temperatura y humedad controladas (20°C ± 5°C y una humedad relativa de 65% ±5%).

Debido a la relación área/volumen de los nanomateriales, con un pequeño porcentaje de refuerzo es suficiente para lograr los efectos buscados, modificando drásticamente las propiedades (Nuraje, 2013). Los porcentajes empleados en la bibliografía existente, oscilan entre 0,1-16% de refuerzo en peso. Para la experimentación se han empleado dos tipos de porcentajes a 0,5% y a un 1% en peso, ya que porcentajes superiores al 1% suponían modificar mucho de inicio el color blanco de las pinturas (↑ΔE*) y una mayor variedad de porcentajes entre 0-1% suponía multiplicar el número de muestras a desarrollar sin obtener diferencias significativas.

Debido a la naturaleza de los productos, se ha decidido combinar las pinturas cuyo disolvente es el agua con GO y las pinturas de disolvente orgánico con rGO.

6.4.3 Dióxido de titanio

El TiO_2 es un óxido metálico de transición que se presenta estable a presión atmosférica en diferentes polimorfismos: rutilo (estructura tetragonal), anatasa (estructura octaédrica) y brookita (estructura ortorrómbica).

En forma mineral de rutilo o anatasa, es un semiconductor sensible a la luz, que se utiliza como aditivo en reacciones fotocatalíticas y fotoelectroquímicas, y también como pigmento blanco de gran calidad para las pinturas.

anatasa: presenta una actividad fotoquímica mayor que la del rutilo, motivo por el cual se descarta como componente de pintura para uso en exteriores. Su índice de refracción es de 2,55 inferior al del rutilo, debido a una estructura cristalina menos compacta, es por ello, que pese a utilizarse en pinturas de interior, es preferible el mayor poder de cubrición ofrecido por el rutilo.

rutilo: posee un excelente poder cubriente y su índice de refracción es de 2,75, pese a tener una menor actividad fotoquímica la radiación UV procedente del sol provoca la degradación del O_2 en O_3 (ozono) (Schweigger, 2005; Calvo, 2011).

Estas propiedades están fuertemente relacionadas con su estructura, por lo que diferentes métodos de síntesis producen variaciones en sus propiedades físico-químicas (Glassford y Chelikowsky, 1992).

Para la experimentación se ha utilizado TiO_2-P25, que es una mezcla de anatasa/rutilo, que actúan de forma sinérgica, en un ratio aproximado de 3:1 de la marca Degussa.

Sus propiedades principales son:

área específica: ..... 35-65 m^2/g	Al_2O_3. ..... < 0,30 wt%
pH: 3,5-4,5	SiO_2: ..... < 0,20 wt%
densidad (25°C): ..... 4,26 g/cm^3	HCl: ..... ≤ 0,30 wt%
tamaño de partículas: ..... < 25 nm	traza de metales: ..... ≤ 5.000 ppm

6.5 CONCLUSIONES DE LA SELECCIÓN DE MATERIALES

La inclusión de partículas de relleno a escala nanométrica puede mejorar las propiedades de las pinturas mediante una excelente interacción entre la matriz de la pintura y bajas concentraciones de nanomateriales.

Se han seleccionado las pinturas que según la experimentación realizada hasta el momento poseen las resinas más adecuadas para combinar con variantes del grafeno, siendo las resinas acrílicas, alquídicas, de poliuretano y epoxis las que pueden proporcionar una matriz idónea. Al ser todas con aglutinante de naturaleza orgánica en su composición, se amplia la selección con dos tipos de pinturas más, con ligante de naturaleza inorgánica (cal y silicato).

Tanto el GO como el rGO se han experimentado con éxito en la compatibilidad con polímeros, si bien el primero en mayor medida que el segundo. Por lo que se van a proceder a usar ambos en la experimentación, en función de su carácter hidrófilo, el primero y la capacidad para crear soluciones estables en disolventes orgánicos el segundo.

El empleo de TiO_2-P25 va a permitir ampliar la investigación al área de actividad fotocatalítica.

Se han empleado otros materiales accesorios a lo largo de la experimentación, como agua Milli-Q, resazurina, NOx, rodamina, etc. que por su carácter secundario serán tratados a medida que vayan apareciendo.

6.6 REFERENCIAS

6.1 – ALLEN, N.S., PARKER, M.J., REGAN, C.J., et al. The durability of water-borne acrylic coatings. *Polymer degradation and stability,* 1995, vol. 47, nº 1, p. 117-127.

6.2 – CALVO CARBONELL, J. Pinturas y recubrimientos. *Ediciones Díaz de Santos, S.A., Madrid*, 2011.

6.3 – CHEN, D., FENG, H., LI, J. Graphene oxide: preparation, functionalization, and electrochemical applications. *Chemical reviews*, 2012, vol. 112, nº 11, p. 6027-6053.

6.4 – DIN ISO. Borosilicatglas 3.3 – Eigenschaften. 3585:1998.

6.5 – ERICKSON, K., ERNI, R., LEE, Z., et al. Determination of the local chemical structure of graphene oxide and reduced graphene oxide. *Advanced Materials*, 2010, vol. 22, nº 40, p. 4467-4472.

6.6 - GIARDI, R., PORRO, S., CHIOLERIO, A., et al. Inkjet printed acrylic formulations based on UV-reduced graphene oxide nanocomposites. *Journal of Materials Science*, 2013, vol. 48, nº 3, p. 1249-1255.

6.7 - GLASSFORD, K.M., CHELIKOWSKY, J.R. Structural and electronic properties of titanium dioxide. *Physical Review B*, 1992, vol. 46, nº 3, p. 1284.

6.8 - GOGOI, P., BORUAH, R., DOLUI, S.K. Jatropha curcas oil based alkyd/epoxy/graphene oxide (GO) bionanocomposites: Effect of GO on curing, mechanical and thermal properties. *Progress in Organic Coatings*, 2015, vol. 84, p. 128-135.

6.9 - KIM, H., MIURA, Y., MACOSKO, C.W. Graphene/polyurethane nanocomposites for improved gas barrier and electrical conductivity. *Chemistry of Materials*, 2010, vol. 22, nº 11, p. 3441-3450.

6.10 – KRISHNAMOORTHY, K., JEYASUBRAMANIAN, K., PREMANATHAN, M., et al. Graphene oxide nanopaint. *Carbon*, 2014, vol. 72, p. 328-337.

6.11 – LABBOX. Catálogo vidrio Labbox. *Akralab,* 2015.

<http://www.akralab.es/material_web/investigacion_industria/vidrio/labbox/catalogo_industria_vidrio_labbox_acralab.pdf> [consultado: 21 de enero 2016].

6.12 - LERF, A., HE, H., FORSTER, M., et al. Structure of graphite oxide revisited. *The Journal of Physical Chemistry B,* 1998, vol. 102, nº 23, p. 4477-4482.

6.13 - LEWIS, R.J. Hawley diccionario de química y productos químicos. *Ediciones Omega,* 2009.

6.14 - LIANG, J., WANG, Y., HUANG, Y., et al. Electromagnetic interference shielding of graphene/epoxy composites. *Carbon*, 2009, vol. 47, nº 3, p. 922-925.

6.15 - LIU, W., KOH, K.L., LU, J., et al. Simultaneous catalyzing and reinforcing effects of imidazole-functionalized graphene in anhydride-cured epoxies. *Journal of Materials Chemistry*, 2012, vol. 22, nº 35, p. 18395-18402.

6.16 – MATES, J.E., BAYER, I.S., SALERNO, M., et al. Durable and flexible graphene composites based on artists' paint for conductive paper applications. *Carbon*, 2015, vol. 87, p. 163-174.

6.17 - NURAJE, N., KHAN, S.I., MISAK, H., et al. The Addition of Graphene to Polymer Coatings for Improved Weathering. *ISRN Polymer Science*, 2013, vol. 2013.

6.18 - PAREDES, J.I., VILLAR-RODIL, S., MARTINEZ-ALONSO, A., et al. Graphene oxide dispersions in organic solvents. *Langmuir*, 2008, vol. 24, nº 19, p. 10560-10564.

6.19 - PROCHIMIAL SURFACES. FL-GO: product structure, 2015.

<https://www.google.es/url?sa=i&rct=j&q=&esrc=s&source=images&cd=&cad=rja&uact=8&ved=0CAYQjB1qFQoTCMrvzdiEp8gCFUe6GgodPeIPAA&url=http%3A%2F%2Fwww.prochimia.com%2Fnew_products.php&psig=AFQjCNGejHNyQA67SGJbiIqhax7koXsFgw&ust=1443986751920387>
[consulatdo: 3 de octubre 2015].

6.20 - RAFIEE, M.A., RAFIEE, J., SRIVASTAVA, I., et al. Fracture and fatigue in graphene nanocomposites. *Small,* 2010, vol. 6, nº 2, p. 179-183.

6.21 - RAGHU, A.V., LEE, Y.R., JEONG, H.M., et al. Preparation and physical properties of waterborne polyurethane/functionalized graphene sheet nanocomposites. *Macromolecular Chemistry and Physics,* 2008, vol. 209, nº 24, p. 2487-2493.

6.22 - ROMO, L., CRUZ-SILVA, R., SEPULVEDA-GUZMAN, S., et al. The effect of a chemically modified graphene in water based corrosion coating. *ECS Transactions*, 2011, vol. 36, nº 1, p. 111-118.

6.23 – SCHWEIGGER, E. Manual de pinturas y recubrimientos plásticos. *Ediciones Díaz de Santos,* 2005.

6.24 – UNE-EN ISO. Pinturas y barnices: probetas normalizadas para ensayos. 1514:2004.

6.25 – UNE-EN ISO. Pinturas y barnices: términos y definiciones. 4618:2014.

6.26 – WAJID, A.S., AHMED, H.S., DAS, S., et al. High-performance pristine graphene/epoxy composites with enhanced mechanical and electrical properties. *Macromolecular Materials and Engineering*, 2013, vol. 298, nº 3, p. 339-347.

6.27 - YU, B., WANG, X., XING, W., et al. UV-curable functionalized graphene oxide/polyurethane acrylate nanocomposite coatings with enhanced thermal stability and mechanical properties. *Industrial & Engineering Chemistry Research,* 2012, vol. 51, nº 45, p. 14629-14636.

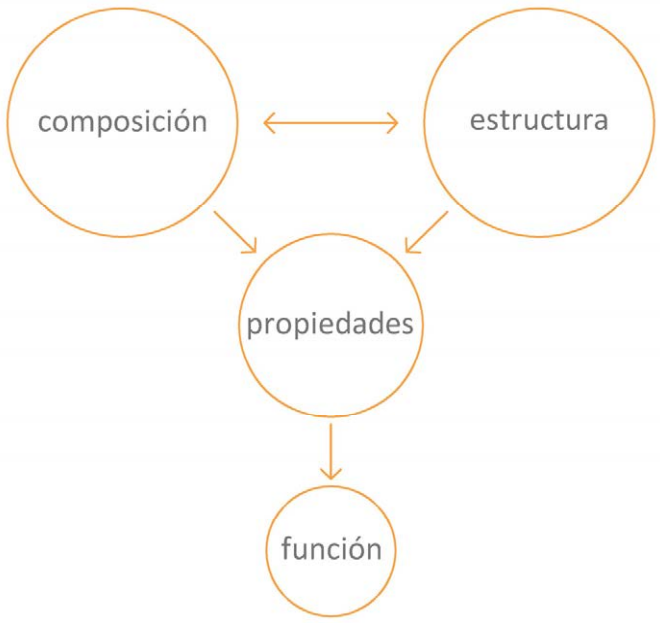
PROCEDIMIENTO EXPERIMENTAL: CARACTERIZACIÓN . 7

"Conocer la naturaleza de las cosas para actuar sobre la realidad. Así empieza la arquitectura."

Vicente Guallart. Diccionario Metápolis

Consideraciones sobre el capítulo

La caracterización de los materiales conduce al conocimiento cualitativo y cuantitativo de sus propiedades, estableciendo una correlación entre la composición, la estructura y la función, determinando qué factores son los que influyen en las propiedades finales de los compuestos. Por lo que se procede a determinar los atributos peculiares de cada uno de los materiales empleados, describiendo cada composición y estructura de las muestras.



Dentro del estudio de caracterización de los materiales empleados, se realizan diversos métodos que pudieran cuantificar los parámetros físico-químicos, tanto del interior como de la superficie.

Ensayos caracterización GO y rGO	**Ensayos caracterización pinturas**	
FRX	Densidad	Viscosidad
Zetámetro	pH	COV´s
DRX	DRX	SEM

Ensayos caracterización muestras
DRX
SEM
Micrografía

7.1 FLUORESCENCIA DE RAYOS X

Se procedió a realizar la fluorescencia de rayos X de las muestras de grafeno, que es una técnica de espectroscopía que consiste en el estudio de las emisiones de fluorescencias generadas tras la exposición de las muestras a una fuente de rayos X.

La radiación primaria excita los electrones de las capas interiores expulsándolos, lo que genera una inestabilidad en el átomo, que es compensada ocupando la vacante otro electrón de otro orbital, dando como resultado que el exceso de energía resultante se disipe en forma de fotones, como una radiación fluorescente secundaria, con una longitud de onda característica, lo que da información sobre la composición de la muestra, determinando el análisis elemental pero no el molecular.

Los fotones de rayos X resultantes son medidos por un detector, obteniendo datos representados como intensidad (kCps, *kilo counts per second*) como una función de la energía (keV). El patrón o huella de cada material se establece según unos algoritmos que estiman la composición en porcentaje. El algoritmo de normalización Compton actúa como un estándar interno en concentraciones bajas de elementos pesados (Beckhoff et ál., 2007).

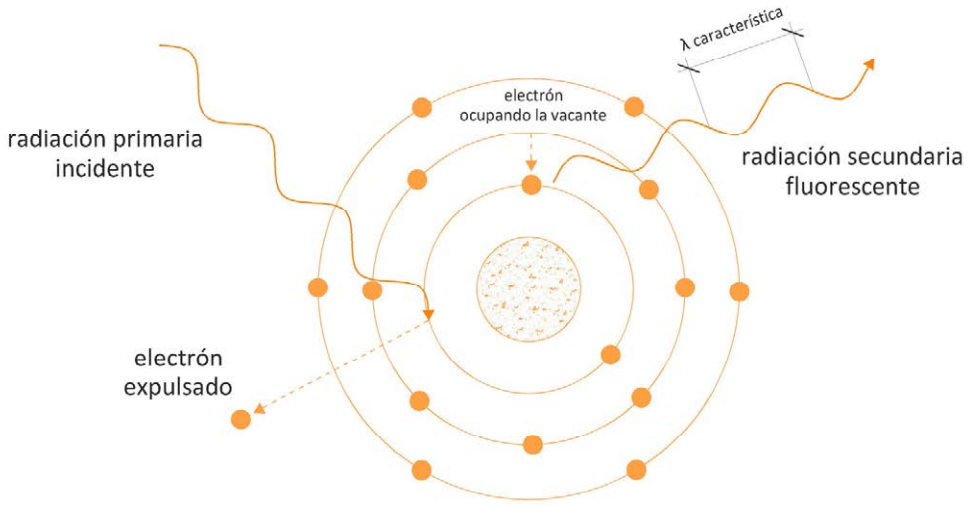


Imagen 7.1–Esquema del principio de la fluorescencia de rayos X.

7.1.1 Ensayo de caracterización FRX del GO y del rGO. Propiedades obtenidas.

El equipo utilizado para este ensayo de caracterización, ha sido el espectrómetro S8 Tiger de Bruker del Instituto Eduardo Torroja. Se obtuvo los siguientes resultados para el GO y el rGO:

GO	C	SO_3	Cl	Fe_2O_3	SiO_2	Al_2O_3	MnO	CaO	Cr_2O_3	K_2O			Compton
%	98,30	1,176	0,262	0,0997	0,0575	0,0380	0,0135	0,0102	0,0060	0,0040			0,442
kCps	-	56,0	19,3	68,7	1,0	0,5	7,2	1,0	1,8	0,4			580,6
rGO	C	SO_3	Cl	SiO_2	Al_2O_3	Na_2O	MnO	Fe_2O_3	MoO_3	CaO	K_2O	ZnO	Compton
%	96,30	2,936	0,4253	0,102	0,0674	0,046	0,0333	0,0179	0,011	0,0090	0,0061	0,0029	0,244
kCps	-	146,8	31,5	2,0	1,1	0,3	15,2	10,2	10,7	0,8	0,6	3,9	679,7

Tabla 7.1–Datos de GO y rGO, obtenidos de la fluorescencia de rayos X.

El método Hummer usado en la preparación del GO y el rGO, a partir del grafito, es el que añade componentes distintos a C, H y O, ya que utiliza $NaNO_3$, H_2SO_4 y $KMnO_4$, además para su purificado se usa una solución de HCl.

7.2 ZETÁMETRO

Este ensayo permite determinar la medida de la repulsión o atracción entre las partículas de una disolución. Las fuerzas electrostáticas en la superficie del coloide determinan el comportamiento con respecto a los otros coloides existentes en la disolución, y a la nube de iones de la disolución que les rodea.

Si las cargas eléctricas, entorno a un coloide son suficientemente elevadas, estos permanecerán sin aglomerarse. Los iones existentes de carga contraria al coloide, llamados contraiónes, rodearán al coloide formando una corteza llamada capa de Stern, hasta que esta misma corteza comienza a repeler a otros iones de la misma carga, comenzando así la zona de iones ligeramente dispersos que no forman corteza y que conforman la capa difusa. En esta capa difusa, comienzan a aparecer iones con la misma carga que el coloide, denominados co-iones, compensándose los contraiónes y los co-iones hasta que entran en equilibrio todas las cargas existentes.

Al potencial eléctrico que se produce en la unión entre las dos capas se denomina potencial zeta (ζ) y es el que va a determinar la medida de repulsión o atracción en la disolución. Los potenciales zeta se calculan mediante la actividad electroforética, es decir, la velocidad con que las partículas coloidales se mueven en una solución, por efecto de los electrodos colocados en los extremos de dicha solución.

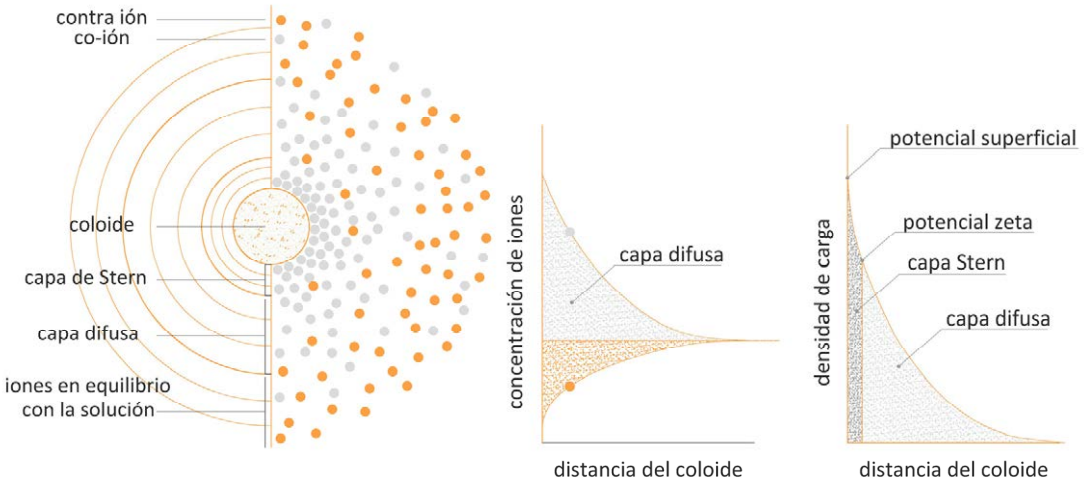


Imagen 7.2–Nube de iones distribuidos por carga, alrededor del coloide, formando la doble capa. Fuente: Zeta-Meter, 2016.

El pH es también una medida importante en estos mecanismos de dispersión, ya que permite determinar las áreas de estabilidad. Otros parámetros de los que depende este comportamiento son la superficie de las partículas en suspensión, la naturaleza de la propia partícula y las del medio (Lewis, 2009; Zeta-Meter, 2016).

El potencial zeta (ζ) es un factor importante para la caracterización de la estabilidad de las dispersiones coloidales (Kashyap et ál., 2014).

En general, se consideran partículas con potenciales zeta >+30 mV o <-30 mV, necesarias para formar dispersiones estables, debido a la repulsión electrostática entre partículas (Konkena y Vasudevan, 2012).

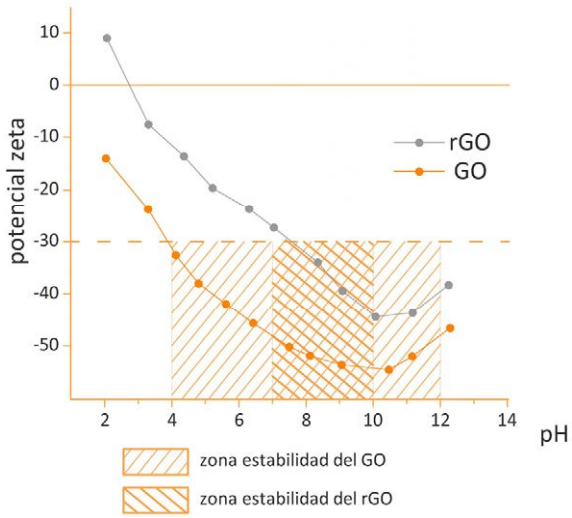


Imagen 7.3–Potencial zeta del GO y del rGO en una dispersión acuosa en función del pH. Fuente: Konkena y Vasudevan, 2012.

En la zona inestable, las partículas no experimentan repulsión, de modo que se aglomeran. La propia casa Zeta-Meter Inc.[124] considera una tabla, en base a su experiencia en multitud de sistemas dispersos:

Características de la estabilidad	**Rango del ζ**
Muy alta aglomeración y precipitación	+3 mV a 0 mV
Alta aglomeración y precipitación	-1 mV a -4 mV
Aglomeración y precipitación	-5 mV a -10 mV
Comienzo de la aglomeración (aglomerados de 2 a 10 coloides)	-11 mV a -20 mV
Meseta de la aglomeración	-21 mV a -30 mV
Moderada estabilidad (sin aglomerados)	-31 mV a -40 mV
Buena estabilidad	-41 mV a -50 mV
Muy buena estabilidad	-51 mV a -60 mV
Excelente estabilidad	-61 mV a -80 mV
Máxima estabilidad	-81 mV a -125 mV

[124] Empresa especializada en equipos de movilidad electroforética y fabricante del equipo empleado en la experimentación.

7.2.1 Ensayo de caracterización de zetámetro del GO y del rGO. Propiedades obtenidas.

El equipo utilizado, ha sido el Zeta-Meter system 3.0 + (Zeta Meter Inc.) del IETcc., determinando el valor del potencial zeta por su movilidad electroforética, proporcionalmente a la velocidad del coloide, al desplazarse por la disolución por el efecto de un campo eléctrico. Para la disolución se ha empleado agua Milli-Q, de la marca comercial Millipore Corporation, siendo un agua ultrapura de tipo 1, según la norma UNE-EN ISO 3696:1996.

muestra	pH	concentración (g/l)	V	Count	Average (mV)	Stan. desv.	cond. específica (µS/cm)
GO	3,978	0,20	40	20	-38,7	9,437	0,4
rGO	3,712	0,20	40	20	-14,8	1,460	179,5

Tabla 7.2–Datos de GO y rGO, obtenidos del ensayo de caracterización del zetámetro.

Según las investigaciones realizadas por el equipo de Kashyap et ál., las láminas de GO forman una dispersión estable sólo por encima de un valor de pH igual a 4 (rango 4-12), mientras que las láminas de rGO desarrollan suficiente carga negativa para formar dispersiones acuosas estables por encima de un valor pH de 7 (rango 7-10)[125] (Kashyap et ál., 2014). El valor de pH, obtenido en la caracterización para el GO, queda por debajo de 4, pero al mezclarse con las distintas pinturas, este pH se ve modificado al aumentar de valor. Como se ve los valores de GO (pH y ζ) son cercanos a formar una dispersión estable en sus dos factores, pero como el valor del pH obtenido del rGO es muy inferior a 7, se decide mezclar esta variante del grafeno con pinturas que utilicen un disolvente orgánico, ya que el rGO consigue obtener suspensiones coloidales estables en una amplia variedad de sistemas con disolventes orgánicos (Park et ál., 2009).

Imagen 7.4–Monitor del zetámetro, ubicado en el IETcc, donde se aprecian el paso de las partículas de rGO, al someter la disolución a una tensión externa.Un diodo ilumina la muestra, para permitir la medición de partículas coloidales, de hasta 10 nm de diámetro.

[125] Estos rangos pueden variar mínimamente según los autores que se consulten. Konkena y Vasudevan proponen 4-11,5 para el GO y de 8-11,5 para el rGO.

7.3 DIFRACCIÓN DE RAYOS X

La difracción de rayos X permite determinar el orden estructural de las muestras. Al incidir un haz de rayos X provoca una dispersión de la radiación que dependerá de la distancia entre los planos atómicos.

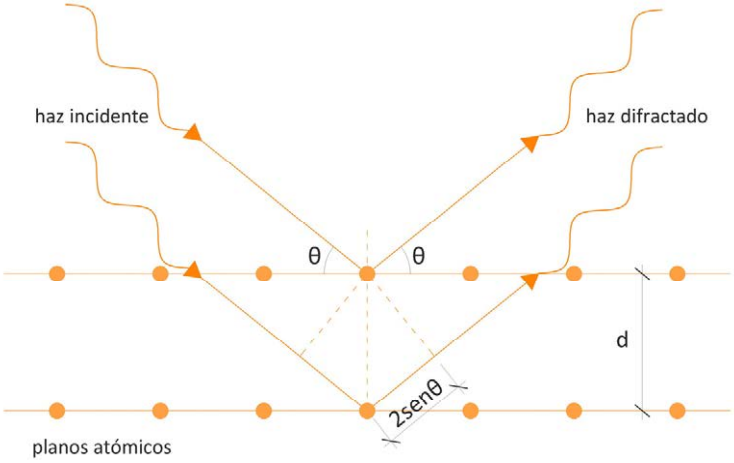


Imagen 7.5–Esquema del principio de la difracción de rayos X.

La condición para que se cumpla la ley de Bragg de la difracción, es que la diferencia de camino recorrido entre dos haces reflejados es de:

$$2d\text{sen}\theta \tag{7.1}$$

Para tener una interferencia constructiva, la diferencia de camino deberá ser igual a un número entero de veces la longitud de onda (λ).

$$2d\text{sen}\theta = n\lambda \tag{7.2}$$

Esta técnica se usa sobre muestras en forma de polvo, con una distribución al azar de cristales, de tal manera que asegure que alguna de las partículas se encontrará en la orientación correcta, por lo que es necesario secar las muestras hasta un punto en que se pueda obtener polvo de las mismas, sin llegar a utilizar un horno de secado. Al contener las pinturas polímeros en su composición, estos se ven afectados al someterlos a un calor excesivo para permitir el secado, lo que puede dar lugar a reacciones o comportamientos incontrolados.

Cuando se analiza una muestra mediante esta técnica, se obtienen un espectro de difracción mediante una gráfica que enfrenta el ángulo 2θ con respecto a la intensidad. Al tomar en consideración la longitud de onda utilizada, por medio de la Ley de Bragg se pueden determinar las distancias interplanares presentes en la muestra y al comparar con los patrones ICDD (*International Centre of Diffraction Data*) la muestra es identificada.

Para esta investigación se obtuvieron difractogramas de las distintas muestras. Dichas muestras se prepararon en forma de polvo y sobre portamuestras de vidrio para su análisis. Para comparar los picos de difracción con muestras conocidas se ha utilizado el programa XRD EVA de la empresa *Bruker Corporation*. El equipo utilizado fue un difractómetro D8 Advance de Bruker y los parámetros técnicos utilizados en las muestras, tanto de GO y rGO como de las pinturas, fueron:

Generador de tensión: ..... 40 kV

Generador de corriente: ..... 30 mA

Rendija de divergencia: variable 6 mm

Time/Step: ..... 0,5 s

Step size:..... 0,019746°

Scan time:..... 23´ 47´´

2 theta: ..... 5° - 60°

Kα (Cu).....0,15418 nm

7.3.1 Ensayo de caracterización de DRX del GO y del rGO. Propiedades obtenidas.

7.3.1.1 Difracción del GO

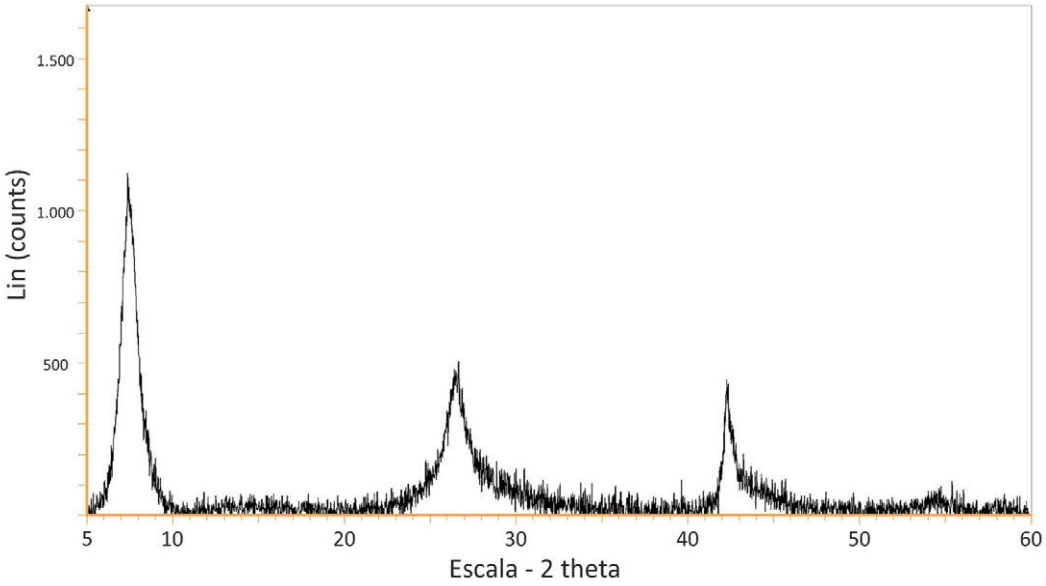


Gráfico 7.1–Difractograma del GO, obtenido en la caracterización hecha en el IETcc. En el eje de abscisas se representa el ángulo de difracción 2θ y en el de ordenadas la escala lineal de la intensidad.

Se observa en la DRX del GO una reflexión con intensidad destacada que aparece a 2θ=7,5° y reflexiones de menor intensidad a 26,5°y a 42,2°.

7.3.1.2 Difracción del rGO

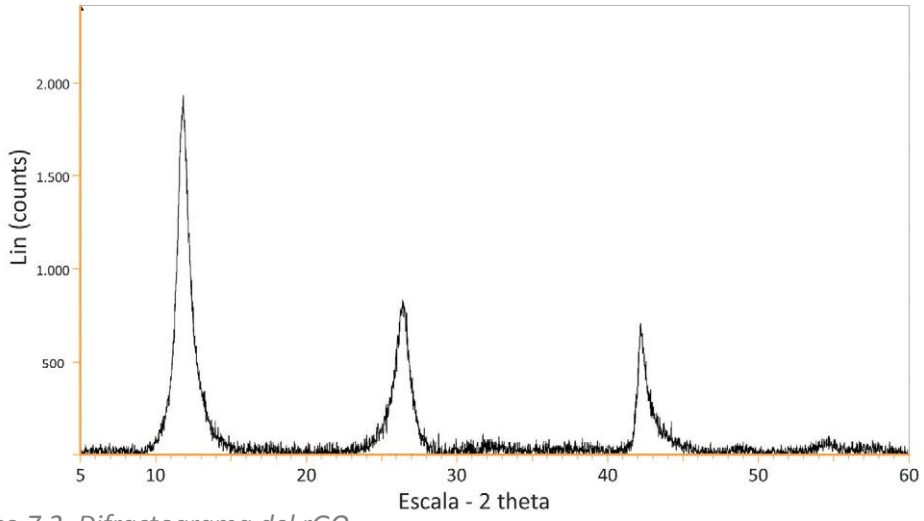


Gráfico 7.2–Difractograma del rGO.

En el gráfico del rGO se aprecia un pico de 11,7°, además de otros picos a los 26,5° y a los 42,2°.

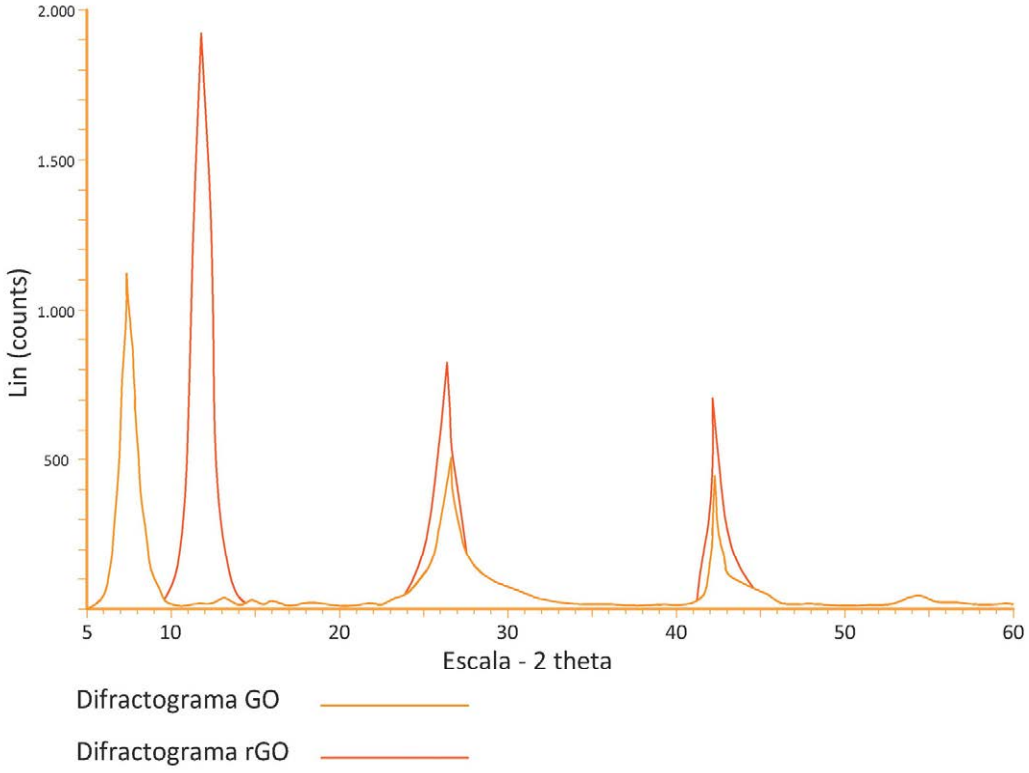


Gráfico 7.3–Difractograma comparativo del GO y del rGO.

El desplazamiento del pico de GO de los 7,5° a los 11,7° del rGO, indica el proceso de reducción seguido, debido a la disminución entre la separación de las láminas causado por los pocos grupos funcionales existentes o por otros defectos estructurales.

7.3.2 Ensayo de caracterización de DRX de las muestras de pinturas. Propiedades obtenidas.

Las distintas gráficas de las muestras nos proporcionan datos de la composición de los materiales, identificando las diferentes fases cristalinas obtenidas a partir de los patrones de difracción. Los materiales que se encuentran en la composición de las pinturas suelen ser muy sensibles a los agentes exteriores a los que hacen frente durante su vida útil, ya que la exposición a estos factores puede conducir a procesos oxidativos en las capas exteriores de los recubrimientos. Para asegurar una conservación sostenible, no sólo hay que identificar las sustancias originales utilizadas en la pintura sino también la identificación de los posibles productos de degradación. La humedad de las muestras afecta a los difractogramas obtenidos, por lo que se procedió a su secado en cámara con condiciones de temperatura y humedad relativa conocidas[126].

7.3.2.1 Difracción de la pintura acrílica al agua

La pintura acrílica puede utilizar como aglutinante ácido acrílico ($C_3H_4O_2$) o ácido metacrílico ($C_4H_6O_2$).

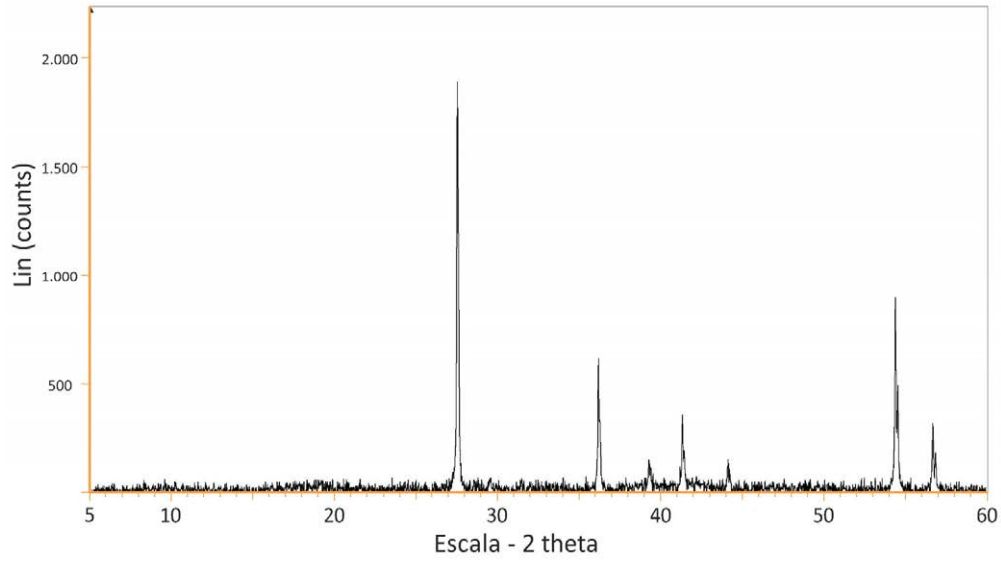


Gráfico 7.4–Difractograma de la pintura acrílica al agua sin reforzar.

Para esta pintura aparecen reflexiones para valores de 2θ de 27,5°, 36,14°, 39,3°, 41,2°, 44,1°, 54,5° y 56,7°. Chequeándolo con el programa de difractometrías EVA y mediante la comparación con los patrones de difracción de compuestos conocidos, se obtiene que estos picos son característicos del rutilo (TiO_2) y de la barita ($BaSO_4$), fundamentalmente, y de la 1,4-benzoquinona[127]. En las zonas no cristalinas de la muestra, la dispersión tiene lugar en todas direcciones, obteniéndose interferencias constructivas muy débiles.

[126] Ver punto 8.1.6 de la presente tesis.

[127] Se obtiene por oxidación de anilina con ácido crómico. Forma cristales amarillos que se usan en la fabricación de colorantes y fungicidas ($C_6H_4O_2$) (Oxford-Complutense, 1999; Lewis, 2009).

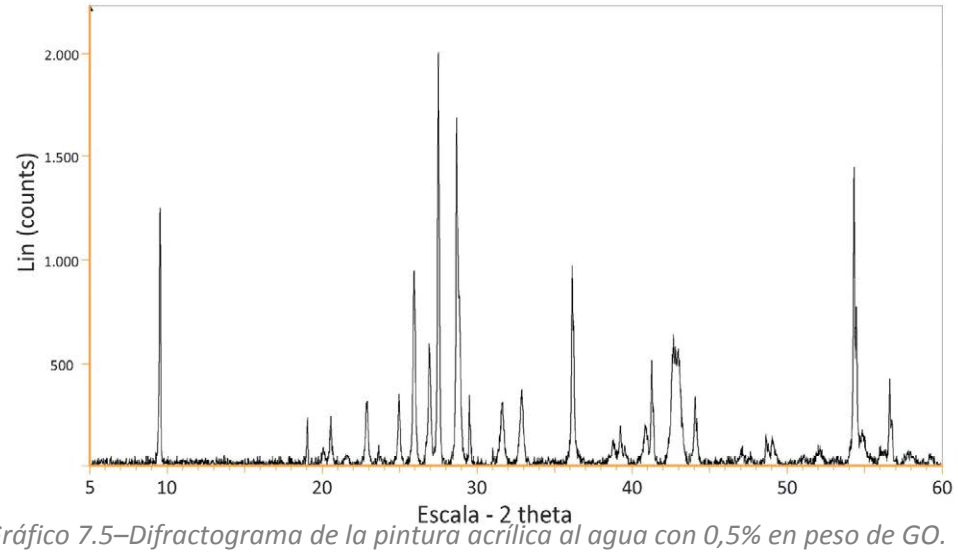


Gráfico 7.5–Difractograma de la pintura acrílica al agua con 0,5% en peso de GO.

Al introducir el GO en la composición, la difracción cambia obteniéndose picos nuevos (9,5°; 19°; 20,1°; 20,5°; 21,5°; 22,8°; 23,6°; 25°; 26°; 27°; 27,5°; 28,6°; 29,5°; 31,5°; 32,8°; 36,1°; 38,6°; 39,2°; 40,8°; 41,3°; 43°; 44,1°; 48,8°; 49,1°; 54,4°; 54,8°; 56,7°) y formación de nuevos compuestos con picos característicos similares a estos como: rutilo, barita[128], 7- methoxycoumarin[129], 1,4-benzoquinona ($C_6H_4O_2$), ácido fumárico[130] ($C_4H_4O_4$), borato de betaína[131] e ilmenorutilo ((Ti, Nb, Ta, Fe)O_2).

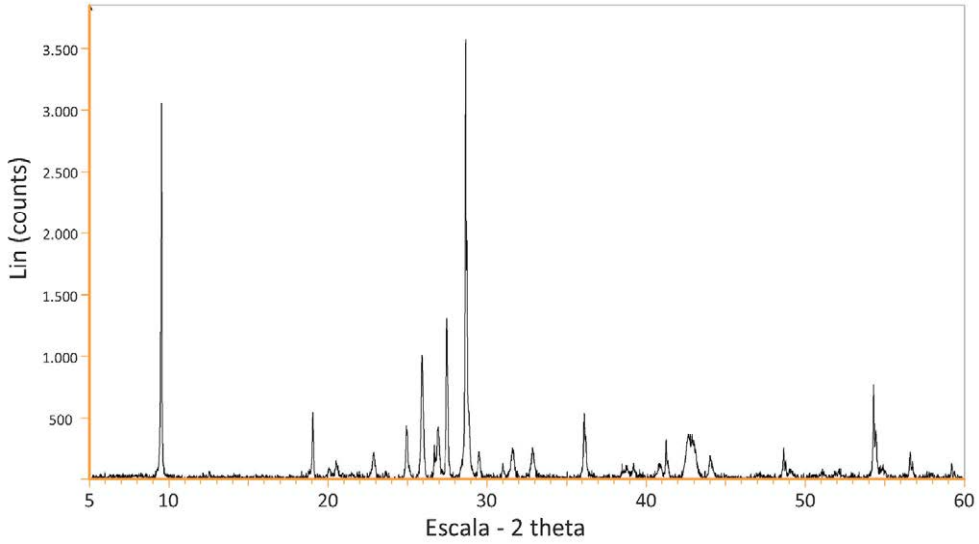


Gráfico 7.6–Difractograma de la pintura acrílica al agua con 1% en peso de GO.

[128] Se utiliza en las pinturas como extendedor de pigmentos, como sustituto del TiO_2, con lo que se reduce el coste, o también utilizado como carga, proporcionando una alta inercia y una gran resistencia a los agentes atmosféricos, por su poca solubilidad en agua (Schweigger, 2005).

[129] O herniarina, compuesto químico natural. Se encuentra en una planta herbácea natural de las zonas templadas de Europa, Asia y norte de África (*Herniarina glabra*), también en un arbusto de la América tropical (*Ayapana triplinervis*) y en especies del género Prunus (Lewis, 2009).

[130] O ácido transbutenodioico. Compuesto cristalino incoloro e inodoro usado en la preparación de resinas sintéticas. Mejora las propiedades secantes de los aceites ($C_2H_2O_2$=$C_2H_2O_2$) (Oxford-Complutense, 1999; Lewis, 2009).

[131] Licina u oxineurina. Alcaloide muy soluble en agua, en alcohol etílico y metano, ($C_5H_{11}O_2N_9$ (Lapedes, 1981).

Con un 1% en peso de GO en la pintura las intensidades de difracción varían, pero no así el ángulo de los picos de Bragg que se mantienen, por lo que la composición es la misma.

7.3.2.2 Difracción de la pintura alquídica con disolvente

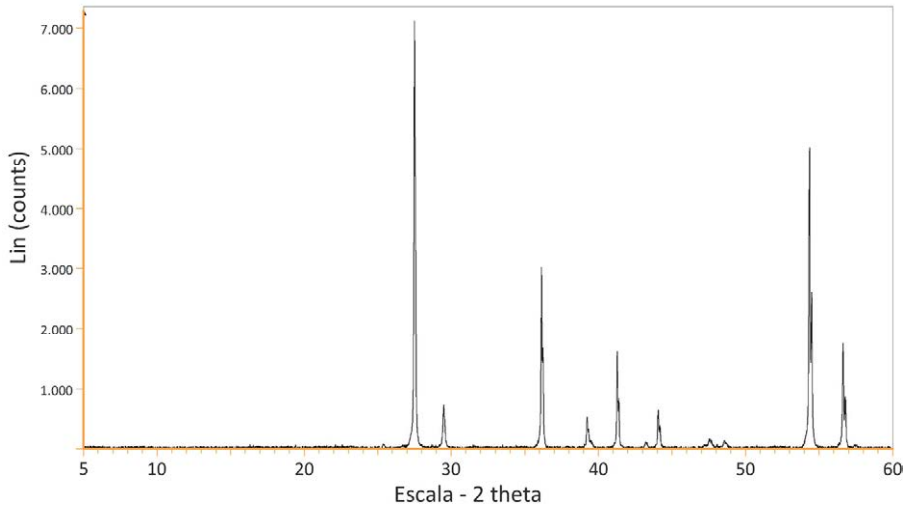


Gráfico 7.7–Difractograma de la pintura alquídica con disolvente sin reforzar.

En este difractograma se aprecian picos para 2θ de 27,5°, 29,5°, 36,1°, 39,2°, 41,2°, 44,2°, 47,5°, 48,6°, 54,8°, y 56,7°. Chequeándolo con el programa EVA se obtienen picos característicos de: rutilo, 1,4-benzoquinona, carlinita[132], carbonato de calcio, óxido de rutenio vanadio y calcita[133]. Tanto la pintura alquídica con un 0,5% en peso de rGO como la del 1% en peso de rGO presentan la misma disposición difractométrica que la pintura sin reforzar[134].

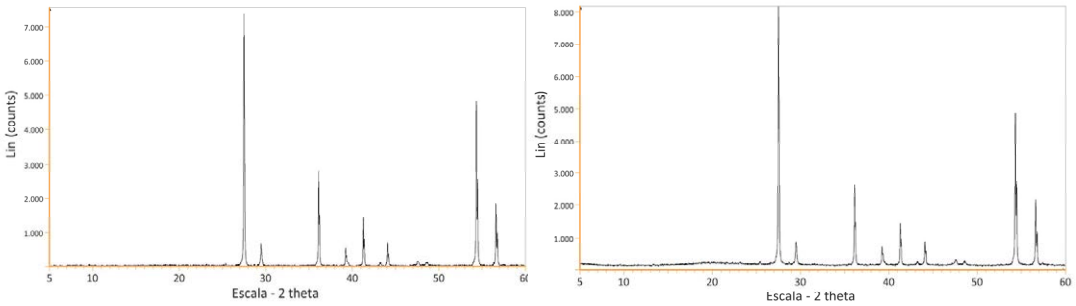


Gráfico 7.8–Difractograma de la pintura alquídica con disolvente reforzada con un 0,5% wt de rGO (gráfico izda.) y con un 1% wt de rGO (gráfico dcha.).

[132] Mineral del grupo de los sulfuros (Tl_2S), empleado como carga. Descubierto en 1975 en la mina de oro de Carlin (Nevada, estados Unidos), de donde proviene su nombre (Lewis, 2009).

[133] Es una carga muy utilizada en la industria de la pintura por su compatibilidad con las dispersiones plásticas y su resistencia a la intemperie (Schweigger, 2005).

[134] Ver capítulo 14 de anexos, donde aparecen todas las difractografías.

7.3.2.3 Difracción de la pintura a la cal al agua

La pintura a la cal utiliza como aglutinante cal apagada ($Ca(OH)_2$).

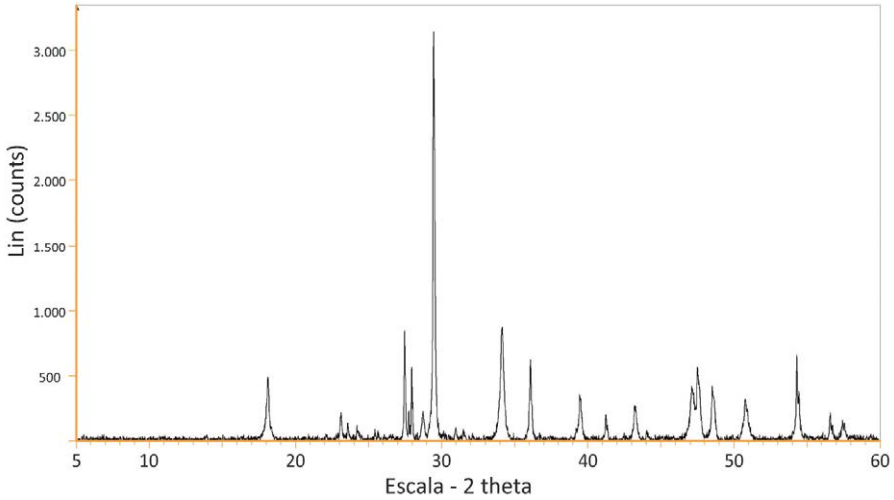


Gráfico 7.9–Difractograma de la pintura a la cal al agua sin reforzar.

Los picos de Bragg más representativos en esta pintura se encuentran para los valores de 18,1°, 27,5°, 28°, 29,5°, 34,2°, 36,1°, 39,5°, 47,2°, 47,7° y 54,8°, dando lugar a carbonato cálcico ($CaCO_3$), hidróxido cálcico ($Ca(OH)_2$), rutilo y calcita. Las muestras de pintura a la cal con 0,5% y 1% en peso de GO, presenta difractografías muy similares, variando algo las intensidades.

7.3.2.4 Difracción de la pintura de poliuretano al agua

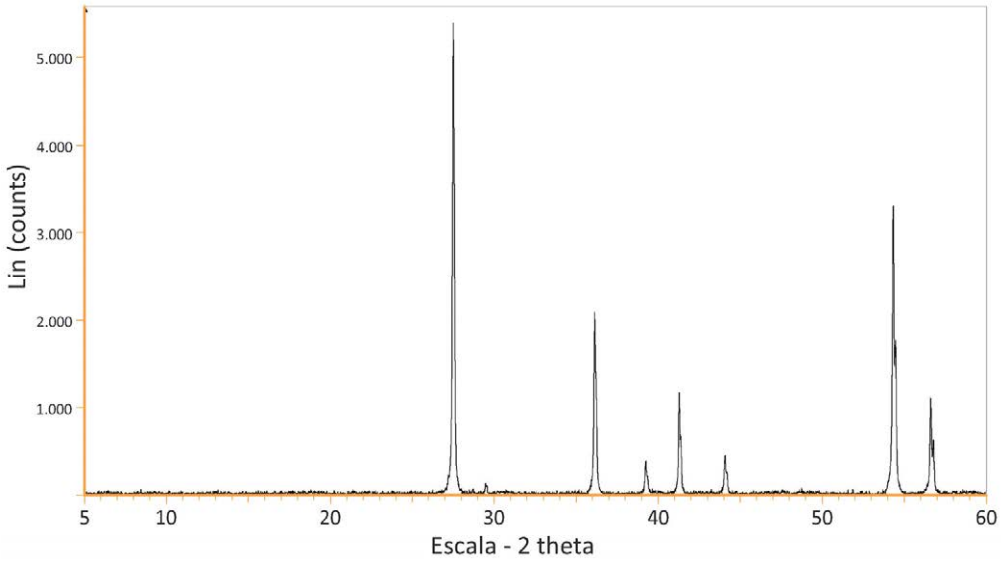


Gráfico 7.10–Difractograma de la pintura de poliuretano al agua sin reforzar.

Los picos que presentan están para valores de 2θ de 27,5°, 36,14°, 39,2°, 41,2°, 44,2°, 54,8° y 56,7°, todos ellos característicos del rutilo.

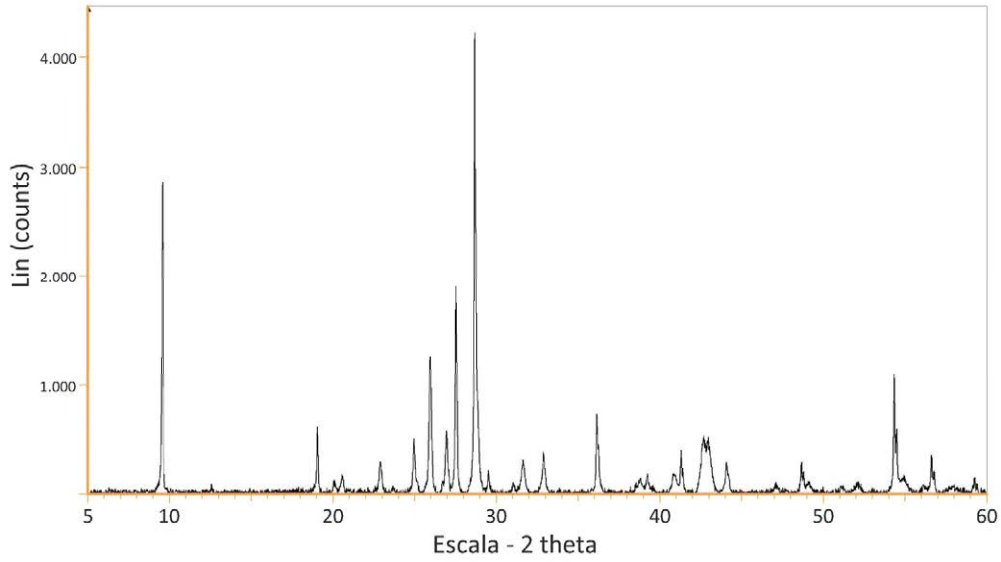


Gráfico 7.11–Difractograma de la pintura de poliuretano al agua con un 0,5% en peso de GO.

Como se puede apreciar en el *gráfico 7.9*, aparecen numerosos picos de difracción que no aparecían en la gráfica de la muestra sin reforzar. El rutilo está presente en ambas difracciones. Las reacciones que provocan los grupos funcionales en combinación con la composición de la pintura provoca la aparición de nuevos compuestos como el 7-methoxycoumarin ($C_{10}H_8O_3$). Otros elementos que aparecen son la barita y el óxido de aluminio niobium titanio. Estos compuestos existen en la composición inicial en pequeñas cantidades, pero al reaccionar con el grafeno y sus grupos funcionales se ven potenciados.

7.3.2.5 Difracción de la pintura de poliuretano con disolvente

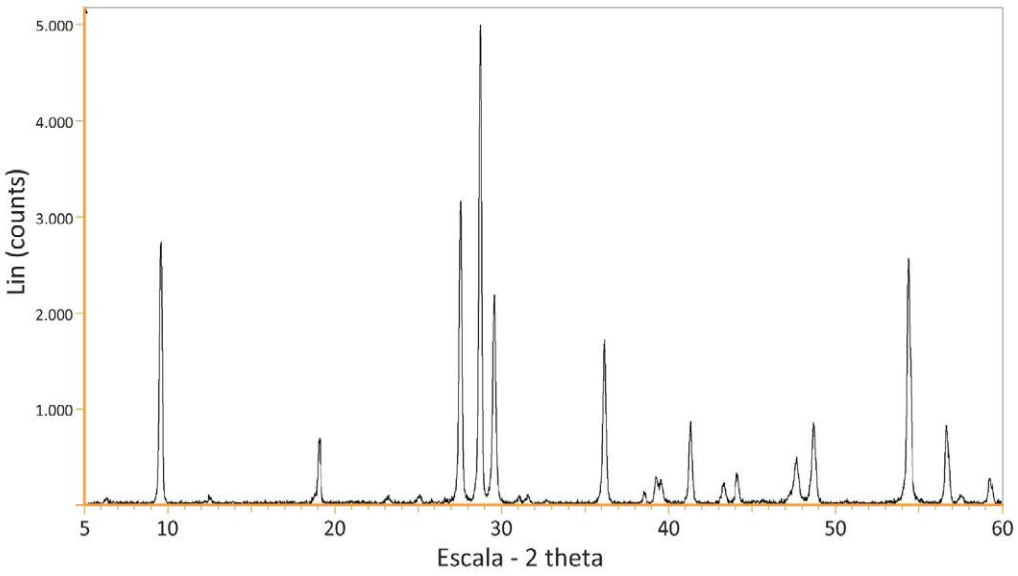


Gráfico 7.12–Difractograma de la pintura de poliuretano con disolvente sin reforzar.

Presentan picos con alta intensidad para 2θ de 9,5°, 19°, 27,5°, 28,6°, 29,5°, 36,14°, 41,4°, 48,6°, 54,8° y 56,7°. Comparando dichos picos en el programa EVA de Bruker, se obtiene rutilo, magnesio de calcita, wurtzita-8H (ZnS)[135], hidróxido de níquel silicato, 1,4-benzoquinona y carbonato cálcico ($CaCO_3$).

Las muestras reforzadas con GO presentan similares difractogramas, con tan sólo la variación de las intensidades.

7.3.2.6 Difracción de la pintura de silicato al agua

La pintura al silicato o pintura Keim, suele utilizar como aglutinante silicato sódico (Na_2SiO_3), también conocido por vidrio líquido.

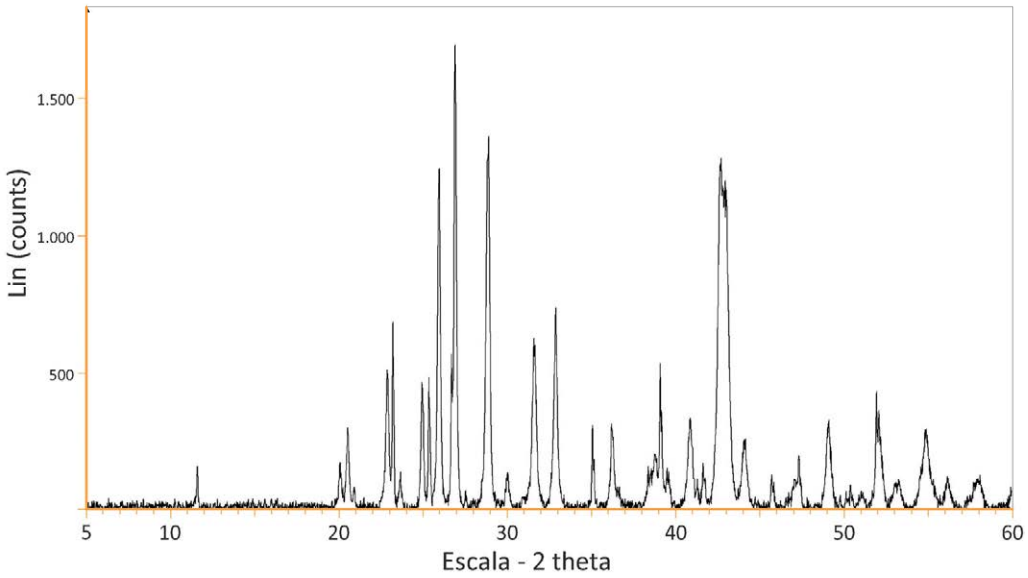


Gráfico 7.13–Difractograma de la pintura de silicato al agua sin reforzar.

La difractografía muestra la presencia de rutilo, barita (BaSO4) y wollastonita-1A ($CaSiO_3$)[136]. Tanto la muestra al 0,5% como la muestra al 1% presentan difractogramas parecidos. Los picos característicos de la barita (00-027-1064) se encuentran en (2θ): 20,00°, 20,46°, 22,78°, 23,58°, 24,89°, 25,85°, 26,86°, 28,77°, 31,55°, 32,76°, 32,86°, 36,18°, 38,75°, 40,82°, 42, 63°, 42,99°, 43,99°, 49,03°, 54,83°, 56,19° y 57,85°. Los de la wollastonita -1A (00-027-1064) son : 11,54°, 23,23°, 25,35°, 26,91°, 28,93°, 29,98°, 32,91°, 35,12°, 36,28°, 38,35°, 39,11° y 51,96°.

[135] El sulfuro de cinc se utiliza como pigmento blanco en pinturas para exteriores en combinación con el TiO_2. Tiene propiedades fungicidas y un índice de refracción de 2,3 (Schweigger, 2005).

[136] Silicato cálcico. Recibe su nombre en honor al mineralogista inglés W.H. Wollaston, que además descubrió el paladio y el rodio. Puede presentarse bajo dos tipos de estructura, como estructura no acicular o de bajo ratio, que se utiliza como carga en pinturas, en cerámica y en fundentes metalúrgicos, mientras que como estructura acicular se utiliza como refuerzo en compuestos poliméricos (Universal, 2006).

7.3.2.7 Difracción de la pintura de silicato con disolvente

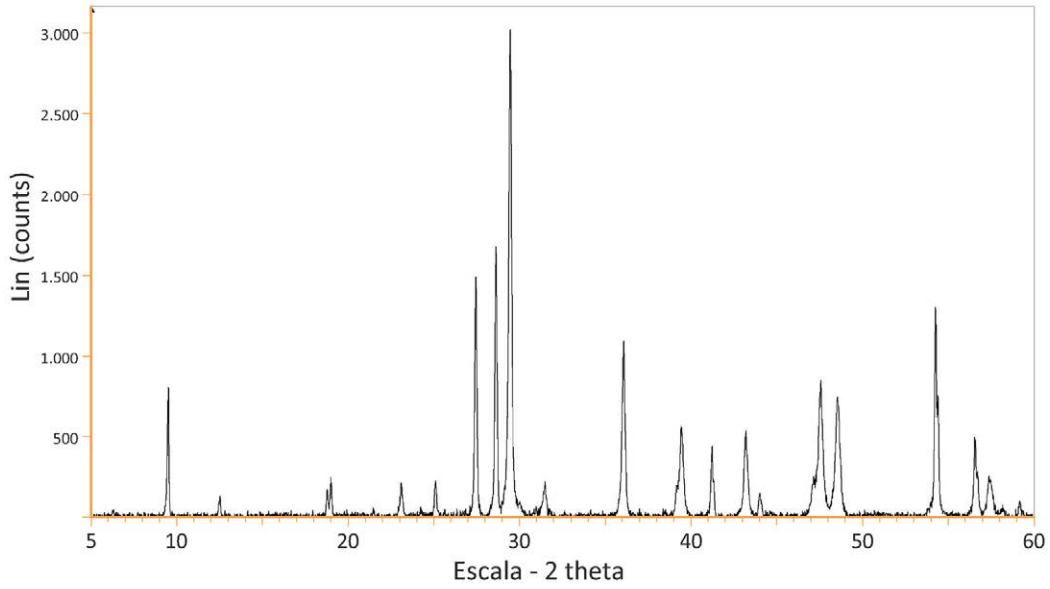


Gráfico 7.14–Difractograma de la pintura de silicato con disolvente sin reforzar.

En la muestra de silicato con disolvente la difractografía presenta picos característicos en 9,5°, 27,5°, 28,7°, 29,5°, 36,1°, 47,5°, 48,6°y 54,8°, determinando la presencia de carbonato cálcico y rutilo. En los otros difractogramas con presencia de rGO los picos de Bragg son similares, variando algo la intensidad.

7.3.2.8 Difracción de la resina epoxi al agua

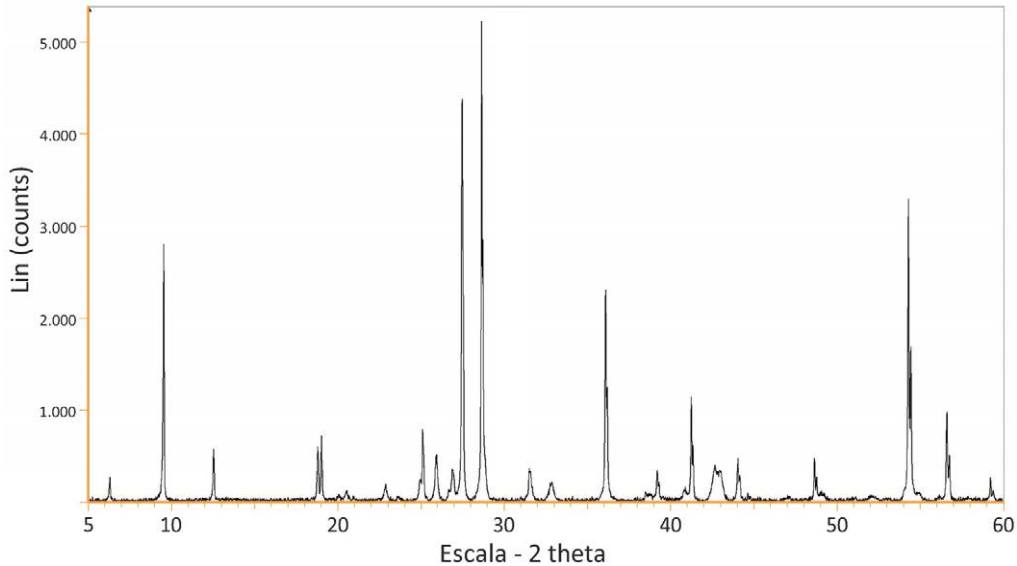


Gráfico 7.15–Difractograma de la resina epoxi al agua sin reforzar.

Aparecen los máximos picos de difracción a 9,5°, 27,5°, 28,6°, 36,14° y 54,8°, dando como resultado la presencia de rutilo, barita y 1,4-benzoquinona. Como en el caso de la pintura de silicato al agua, los otros difractogramas con distintas composiciones de GO presentan picos similares.

7.3.2.9 Difracción de la resina epoxi con disolvente

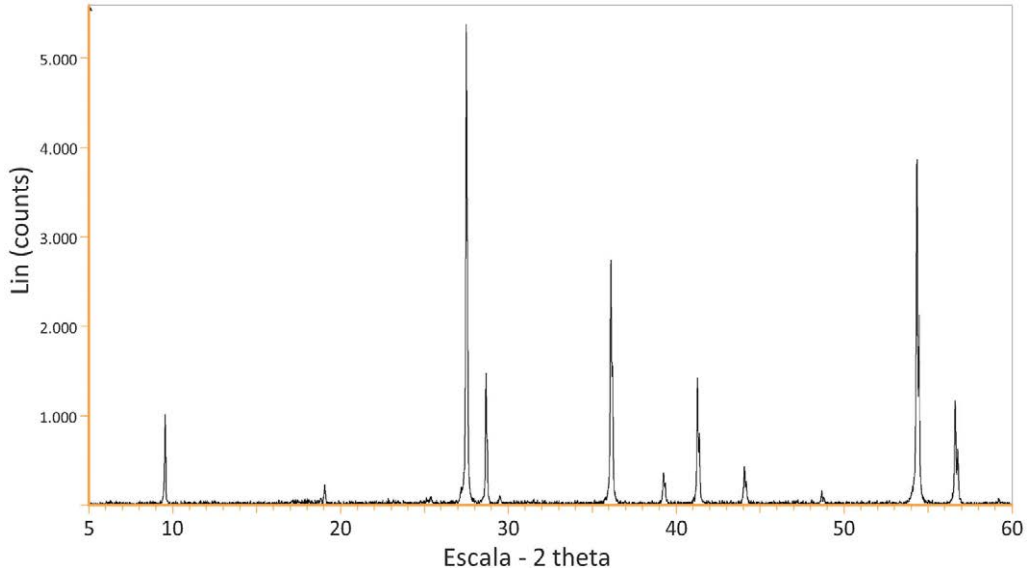


Gráfico 7.16–Difractograma de la resina epoxi con disolvente sin reforzar.

Los picos de Gragg más destados aparecen a 9,5°, 27,5°, 28,6°, 36,14°, 41,2°, 54,8° y 56,8°. Presentando en la composición rutilo, 1,4-benzoquinona y antimonio lantano (LaSb). No se observan grandes diferencias con la combinación de distintos porcentajes de rGO.

7.3.3 Análisis comparativo de las muestras sin reforzar al agua

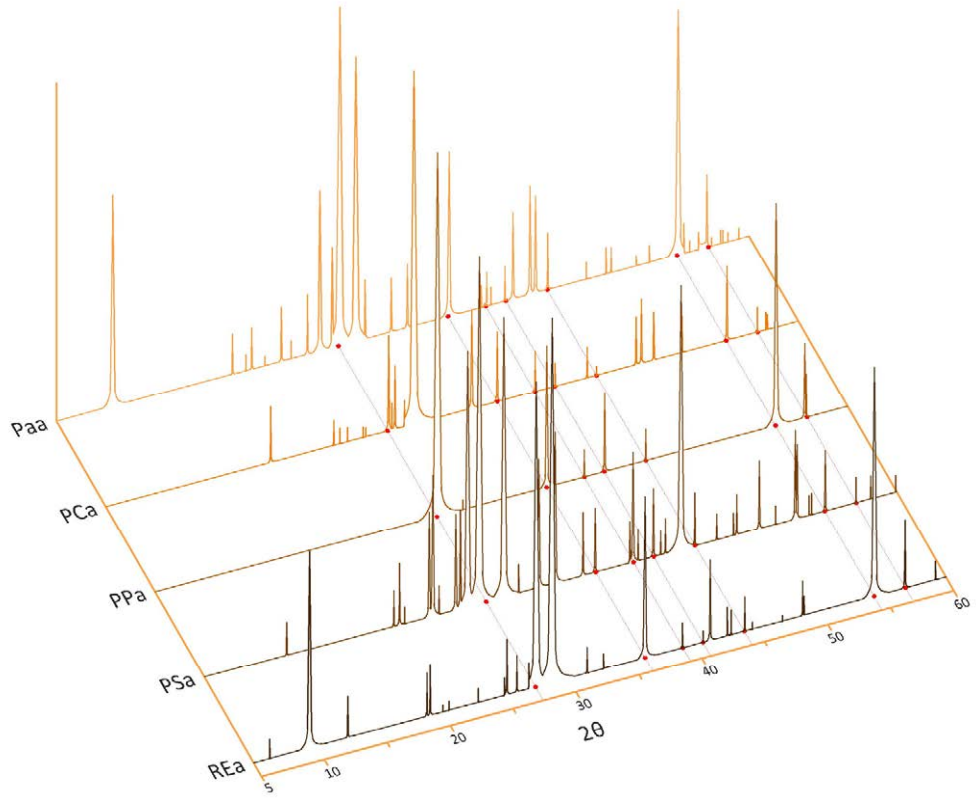


Gráfico 7.17–Difractograma comparativo de las pinturas al agua.

En el *gráfico 7.17* se establece una comparación entre los distintos difractogramas de pinturas al agua sin reforzar, apreciándose como el patrón de difracción del rutilo aparece en todas ellas, según el *Joint Committe on Powder Difraction Standars – International Centre for Diffraction Data* (2003)[137].

Hay que tener en cuenta que el TiO_2, en forma de rutilo, es muy utilizado en la industria de la pintura como pigmento blanqueante, ya que posee un alto poder cubriente y un alto índice de refracción (2,75), por lo que es normal encontrarlo en pinturas para exteriores de color blanco.

[137] Organización científica internacional dedicada a recopilar, editar, publicar y distribuir datos de difracción de materiales en polvo, para la identificación de las fases cristalinas.

7.3.4 Análisis comparativo de las muestras sin reforzar con disolvente

También en estas muestras se encuentra el rutilo presente en su composición, además en todas ellas, los picos de Bragg no se ven afectados por la presencia de rGO en cualquiera de sus porcentajes.

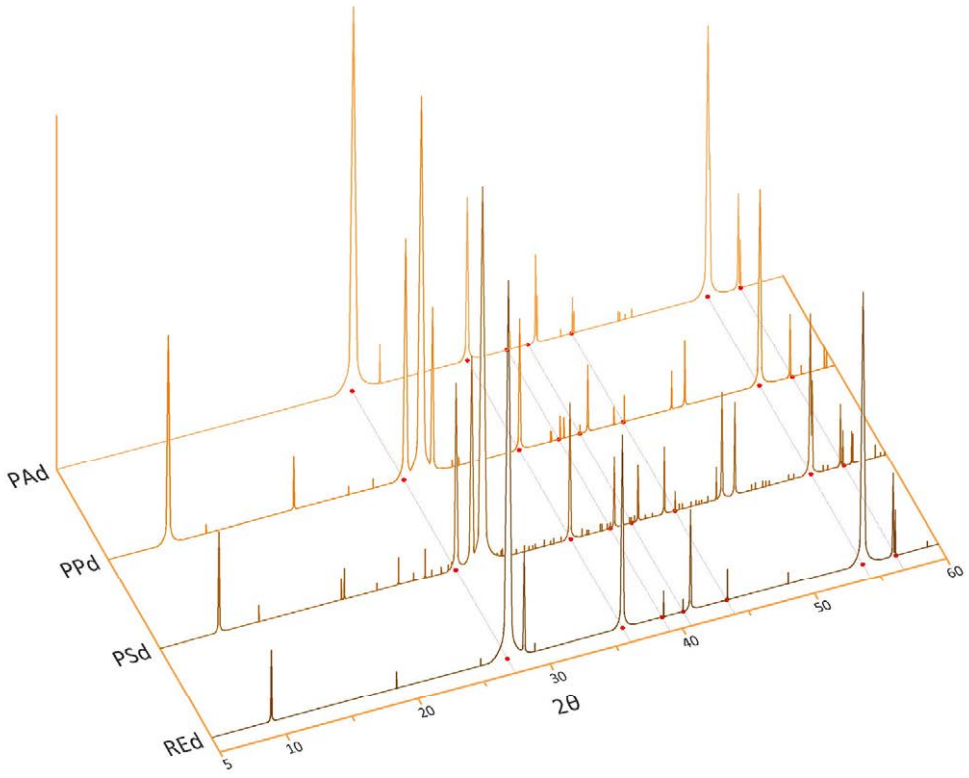


Gráfico 7.18–Difractograma comparativo de las pinturas con disolvente orgánico.

Los puntos rojos señalan los picos característicos del rutilo 65-0190, comprobándose como coinciden con los de las muestras de pintura sin dopar.

7.4 MICROSCOPÍA ELECTRÓNICA DE BARRIDO

La morfología superficial de las muestras se determina por medio de la técnica de microscopía de barrido (SEM), que permite obtener imágenes de alta resolución, utilizando el barrido de un haz de electrones que interaccionan con la muestra, emitiendo electrones retrosdispersados, secundarios, rayos X, electrones Auger y, a veces, fotones de longitud de onda larga (catodoluminiscencia), que son recogidos por los detectores que realizan la interpretación de la información mediante una imagen tridimensional digital. Siendo los más importantes los tres primeros (Skoog y Leary, 1993).

- **Electrones retrodispersados (BSE)**. Resultan de colisiones elásticas y esencialmente poseen la misma energía que el haz incidente. Se generan cuando un electrón del haz rebota al chocar frontalmente con el núcleo de un átomo de la muestra. La intensidad de dicho efecto varía proporcionalmente con el número atómico de la muestra. Por esta razón se utiliza para obtener un mapa con información sobre la composición superficial de la muestra. El diámetro del haz retrodispersado es uno de los factores que limitan la resolución de los microscopios de electrones.

- **Electrones secundarios (SE)**. Se generan cuando un electrón del haz pasa muy cerca del núcleo de un átomo de la muestra, proporcionando la suficiente energía a uno o varios de los electrones interiores para saltar fuera de la muestra. Estos electrones son de muy baja energía, por lo que deben encontrarse muy cerca de la superficie para poder escapar. Precisamente por eso proporcionan una valiosa información topográfica de la muestra, dando imagen de contraste entre regiones de diferente composición.

- **EDX**. Ofrece un microanálisis químico mediante espectrometría de dispersión de longitud de onda. Los electrones incidentes excitan los átomos de la muestra y provocan la emisión de rayos X cuya longitud de onda es característica de los elementos presentes en la muestra.

Al no ser las muestras de la experimentación lo suficientemente conductoras se les somete a un recubrimiento de grafito y oro, de un espesor estimado de unos 5 nm, con equipos Quorum-Q150TE y Quorum-Q150RS, respectivamente, posteriormente se procedió a introducir las muestras en el equipo de microscopía electrónica de barrido, JEOL JSM 6330F con cañón de electrones de cátodo frío de emisión de campo, obteniéndose la topografía de la superficie de las muestras y un sistema de microanálisis mediante EDXS modelo *Oxford Link Pentaset*, ubicado en el centro de microscopía de la Universidad Complutense de Madrid.

7.4.1 Ensayo de caracterización SEM. Propiedades obtenidas.

Se comenzó por realizar el ensayo de caracterización sobre las muestras de pintura acrílica, determinando una comparación entre muestra sin reforzar y reforzadas con 1% de GO.

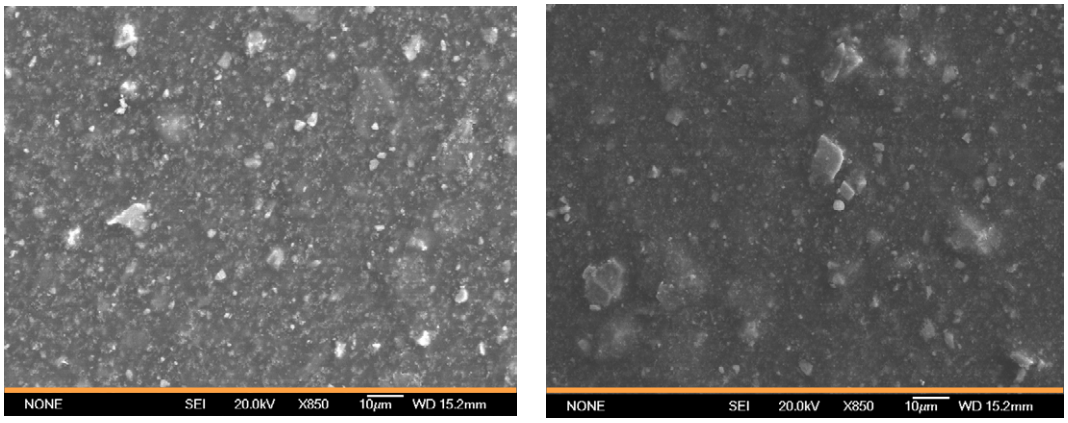


Imagen 7.6–Microscopía SEM de la muestra PaaO y PaaB a 850 aumentos.

A la izda. la muestra sin reforzar vista con SEI (*secundary electron image*), a 20 kV y a 850 aumentos con una distancia de trabajo (WD, *working distance*, distancia entre muestra y detector) de 15,2 mm, a la dcha. la misma pintura acrílica con un 1% en peso de GO.

No se observan diferencias morfológicas apreciables con respecto al refuerzo de nanoláminas de GO.

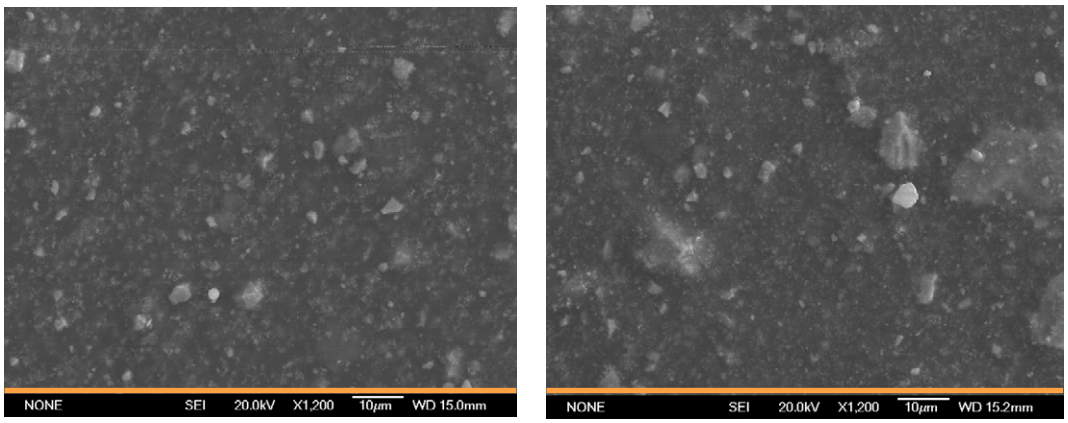


Imagen 7.7–Microscopía SEM de la muestra PaaO y PaaB a 1.200 aumentos.

A la izda. una muestra con 0% de GO y a la dcha con un 1%, para una visión de 1.200 aumentos. Ambas superficies presentan pequeños cristales de rutilo (TiO_2) y de barita ($BaSO_4$), distribuidos de forma homogénea.

Los microanáisis realizados sobre los cristales que aparecen distribuidos sobre la superficie, mediante EDXS (*energy dispersive x-ray spectroscopy*), ofrecen los siguientes resultados.

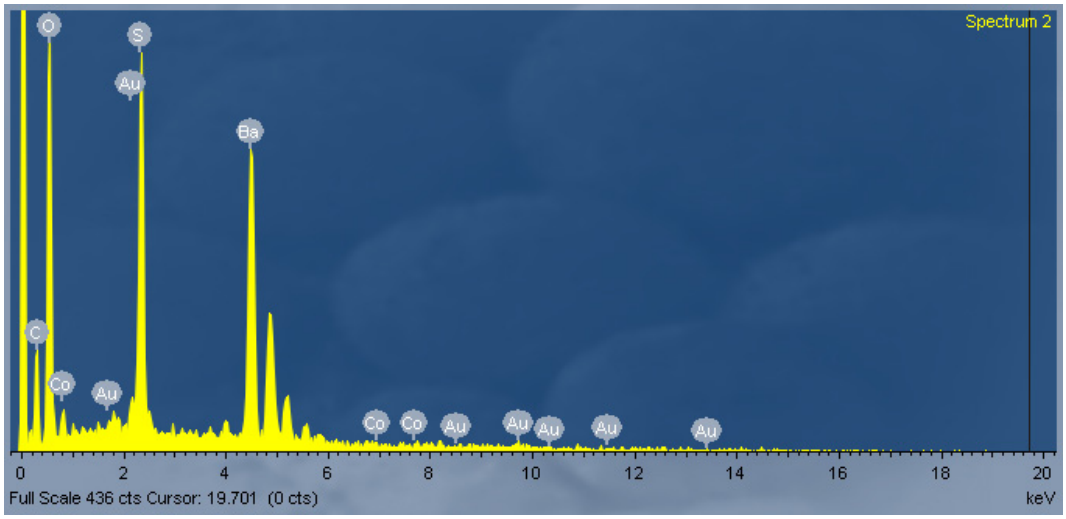


Gráfico 7.19–Microanálisis por rayos X de los granos grandes superficiales.

Los cristales grandes (1 – 10 µm) que aparecen en las imágenes son partículas de barita. Se observa en el microanálisis de rayos X la presencia de bario y azufre. La presencia de oro es debida al baño inicial al que se sometió a las muestras.

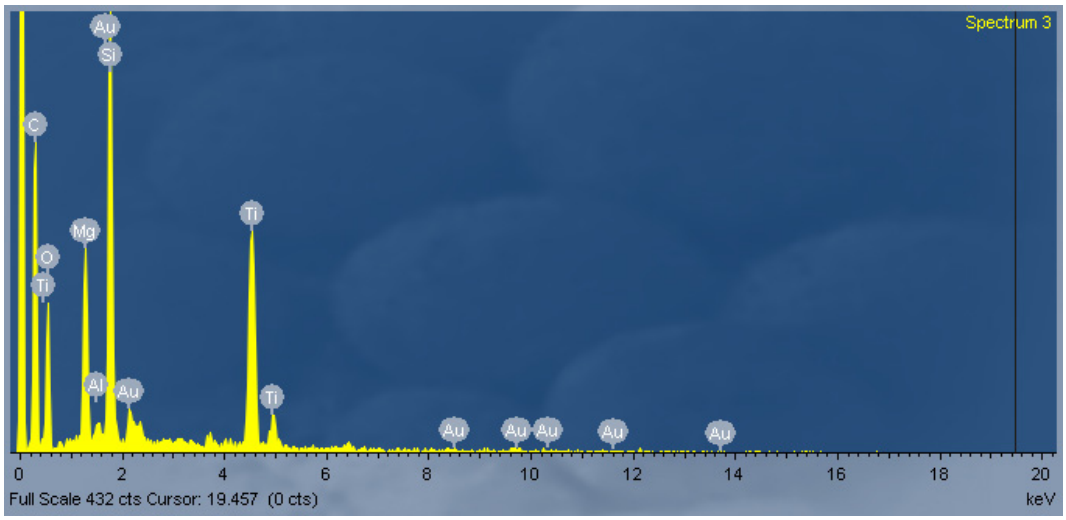


Gráfico 7.20–Microanálisis por rayos X de los granos pequeños superficiales.

Los cristales pequeños (< 2 nm) presentan una composición en la que aparece titanio, por lo que son cristales de rutilo.

7.5 DENSIDAD DE LAS PINTURAS

Para obtener la densidad se ha utilizado un picnómetro metálico, atendiendo a las especificaciones técnicas de la norma UNE-EN ISO 2811-1:2002.

El procedimiento que se siguió fue llenar el picnómetro con cada una de las pinturas, evitando la formación de burbujas durante el vertido, calculando la densidad a partir de la masa de producto contenida en el recipiente y el volumen conocido del mismo.

$$\rho = (m_1 - m_o)/V \qquad (7.3)$$

m_1 = peso del picnómetro lleno del producto (g)

m_o = peso del picnómetro vacío, seco y con tapadera (g)

V = volumen del picnómetro a temperatura conocida (cm^3)

El picnómetro utilizado era de la marca BYK-Gardner de acero inoxidable con una capacidad de 50 cm^3 para una temperatura de 23°C ± 2°C.

ρ	Paa	Pad	PAa	PAd	PCa	PCd	PPa	PPd	PSa	PSd	REa	REd
g/cm^3	1,55-1,60	1,40-1,50	0,90-1,35	0,95-1,30	1,20-1,30	1,30-1,45	1,10-1,40	1,10-1,26	1,35-1,45	1,32-1,42	1,25-1,55	1,20-1,40

Tabla 7.3–Datos obtenidos de la densidad de las pinturas[138].

7.6 VISCOSIDAD DE LAS PINTURAS

Las pinturas puden presentarse como fluidos newtonianos o no-newtonianos[139], admitiéndose la norma UNE-EN ISO 2431:2011 como ensayo no reproducible para fluidos no newtonianos, lo que limita la actuación práctica de las copas de flujo que determinan la viscosidad. Para este tipo de pintura, no-newtoniana, se emplea la norma ISO 3219.

En la experimentación realizada, las muestras presentaron un rango entre fluido newtoniano o "casi-newtoniano", por lo tanto, es de aplicación la norma UNE-EN ISO 2431:2011.

Para el control del ensayo se debe asegurar que la variación de temperatura no exceda de ±0,5°C y que no se produzcan corrientes de aire que puedan alterar el resultado. Para la determinación de la viscosidad de las muestras de pintura se ha utilizado un viscosímetro tipo Stormer de la marca Elcometer (Krebs Elcometer modelo 2250), a una temperatura de 23,0 ± 0,5°C.

[138] Las anotaciones de las pinturas están especificadas en el apartado 6.4-p.152.

[139] El flujo exhibido por un material, a temperatura constante, pude depender del tiempo y del gradiente de velocidad ante la tensión de corte.

μ	Paa	Pad	PAa	PAd	PCa	PCd	PPa	PPd	PSa	PSd	REa	REd
uK 20°C	110-120	80-100	65-75	70-90	110-120	115-125	60-70	75-95	90-100	75-85	100-125	70-90

Tabla 7.4–Datos obtenidos de la viscosidad de las pinturas[140] en unidades Krebs.

NOTA.- La muestra de pintura PSa (pintura de silicato al agua), presentó durante su aplicación un cierto grado de tixotropía[141], ya que era necesario batirla previamente, con el fin de reducir su viscosidad aparente, antes de su extracción para los distintos ensayos. Las demás muestras no presentaron incidencias al respecto.

7.7 pH DE LAS PINTURAS

Para determinar el pH de las muestras de pintura, se ha empleado un papel reactivo impregnado con una mezcla de indicadores que provocan una reacción entre el papel tornasol y la disolución donde se quiere determinar el pH, obteniéndose un valor con la mera comparación entre el color obtenido y su posterior chequeo con los valores de referencia determinando la presencia de acidez o alcalinidad, siendo el papel empleado de la marca Panreac Química S.L. Para evitar que la propia pintura impidiera ver el resultado, una vez mojado se limpiaba inmediatamente.

Paa	Pad	PAa	PAd
8	6	8	6
PCa	PCd	PPa	PPd
9	8	7	6
PSa	PSd	REa	REd
12	11	10	5

Tabla 7.5–Datos obtenidos del pH de las pintura, mediante papel reactivo.

[140] Las anotaciones de las pinturas están especificadas en el apartado 6.4-p.152.

[141] Este efecto, de carácter reversible, ocurre cuando las partículas existentes en las pinturas poseen una polaridad electrostática, que confiere una rigidez al sistema, por lo que su viscosidad varía de estar en reposo a tener un cierto grado de cizallamiento (Schweigger, 2005).

7.8 CONTENIDO DE COV´s EN PINTURAS

La evaluación de contenidos de monómeros residuales y materiales volátiles orgánicos, es una prioridad para la calidad ambiental y la salud de los espacios donde se apliquen pinturas y barnices. Para ello las directrices europeas imponen la obligatoriedad de cumplimiento de la directiva 2004/42/CE del Parlamento Europeo sobre la limitación de compuestos orgánicos volátiles, ya que estos COV´s[142] al mezclares con otros contaminantes atmosféricos (NOx, CH_4, CO) y reaccionar con la luz solar, provocan la formación de ozono (O_3), que en porcentajes altos es perjudicial para la salud. Por lo que es muy importante limitar la cantidad de COV´s en las pinturas.

El anexo IIA regula los contenidos máximos en pinturas y barnices de edificación, según unas subcategorías.

Las subcategorías que afectan a las pinturas desarrolladas durante la experimentación son:

Subaparatado c) Productos para paredes exteriores de sustrato mineral.

Tipo BA (base agua) ..... máximo 40g/l

Tipo BD (base disolvente) ..... máximo 430 g/l

Subaparatado i) Recubrimientos de altas prestaciones de un componente.

Tipo BA (base agua) ..... máximo 140g/l

Tipo BD (base disolvente) ..... máximo 500 g/l

Siendo Paa, PAa, PCa y PSa de tipo c-BA; Pad, PAd, PCd y PSd de tipo c-BD; PPa y REa de tipo i-BA; PPd y REd de tipo i-BD[143].

Los productos recepcionados indidan el cumplimiento de dicha normativa, en el etiquetado de los mismos, quedando la cantidad máxima contenida por debajo de la cantidad máxima permitida.

[142] El término COV agrupa a una gran cantidad de compuestos químicos, entre los que se encuentran los hidrocarburos, los aldehídos, cetonas, éteres, ácidos y alcoholes. Son liberados por la quema de combustibles (gasolina, madera, carbón o gas) y por disolventes, pinturas y pegamentos.

[143] Las anotaciones de las pinturas están especificadas en el apartado 6.4-p.152.

7.9 MICROGRAFÍAS DE LAS MUESTRAS

Una vez preparadas las muestras sobre los portaobjetos de vidrio[144], con sus distintas combinaciones de dopado de GO y rGO, se someten a un estudio micrográfico a distintos aumentos, mediante el empleo de un microscopio óptico con cámara digital incorporada, de la marca Nikon modelo Eclipse ME600.

Se micrografiaron las muestras antes de exponerlas a los distintos ensayos y una vez realizados estos, para estudiar su evolución.

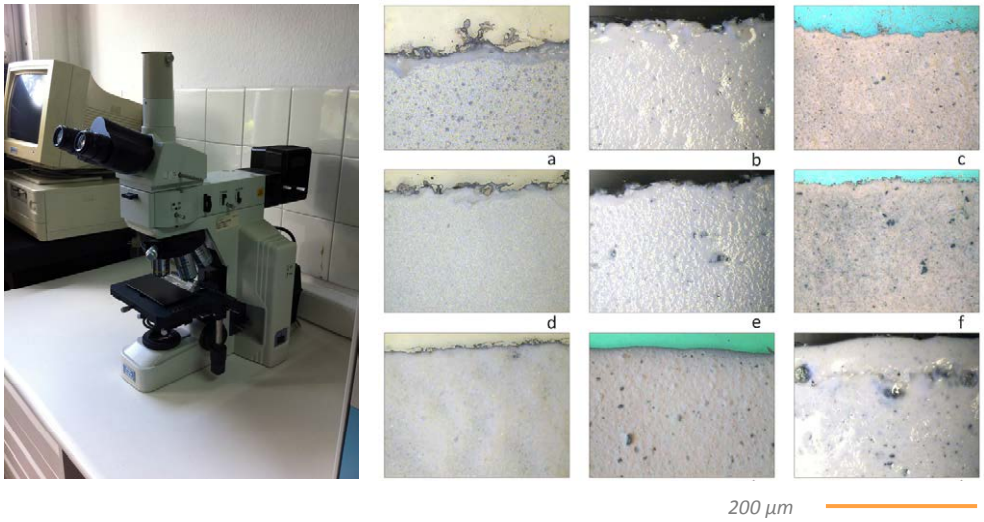


Imagen 7.8–Equipo de microscopía usado en el IETcc. Micrografías de borde tomadas a diez aumentos: a) PaaO; b) PAdA; c) PCaB; d) PPaO; e) PPdA; f) PSaB; g) PSdO; h) REaA; i) REdB.

El estudio de las micrografías permite realizar un estudio superficial de las muestras, determinando el grado de homogeneidad de las mismas, la presencia de defectos y aglomerados de láminas de GO o rGO.

En las imágenes 7.9 y 7.10 se aprecia como la dispersión de las láminas de GO es mucho más uniforme que las de rGO, pese a presentar agregados puntuales. El oscurecimiento en las pinturas al agua es mucho más uniforme que en las pinturas con disolvente orgánico, aexcepción de las muestras de pintura PSa, en las que ya se determinó un cierto grado de tixtropía durante su preparación.

[144] La descripción de la preparación de las muestras, se describe en el apartado 8.1.

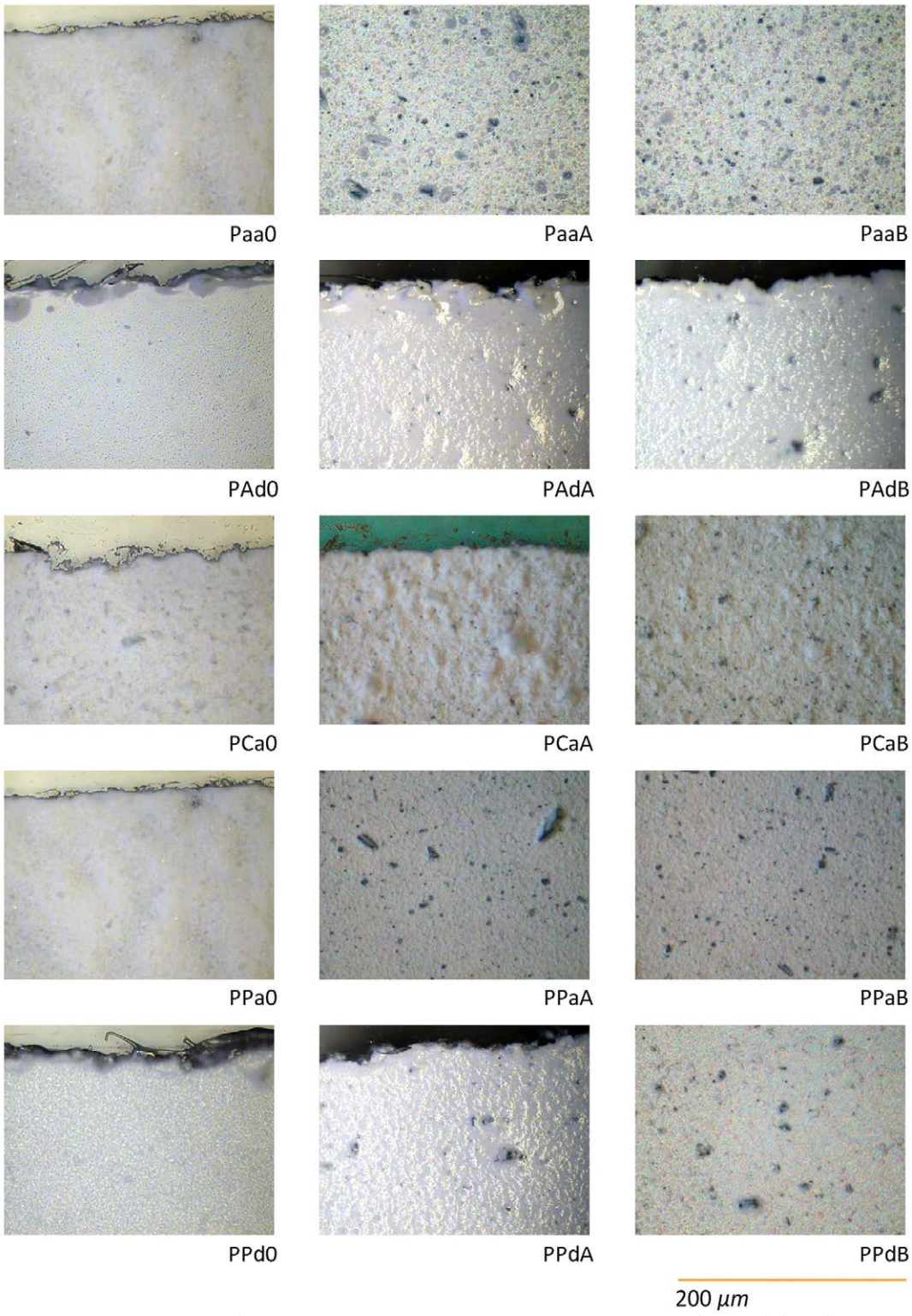


Imagen 7.9–Microscopías de las distintas muestras de pintura sin reforzar (0), reforzadas con un 0,5% en peso (A) y reforzadas con un 1% (B).

Se aprecia en la imagen 7.9 la distribución del GO y del rGO dentro de la matriz polimérica, así como la rugosidad superficial que presenta la muestra PCa y la presencia de grandes agregados en la muestra PPaA.

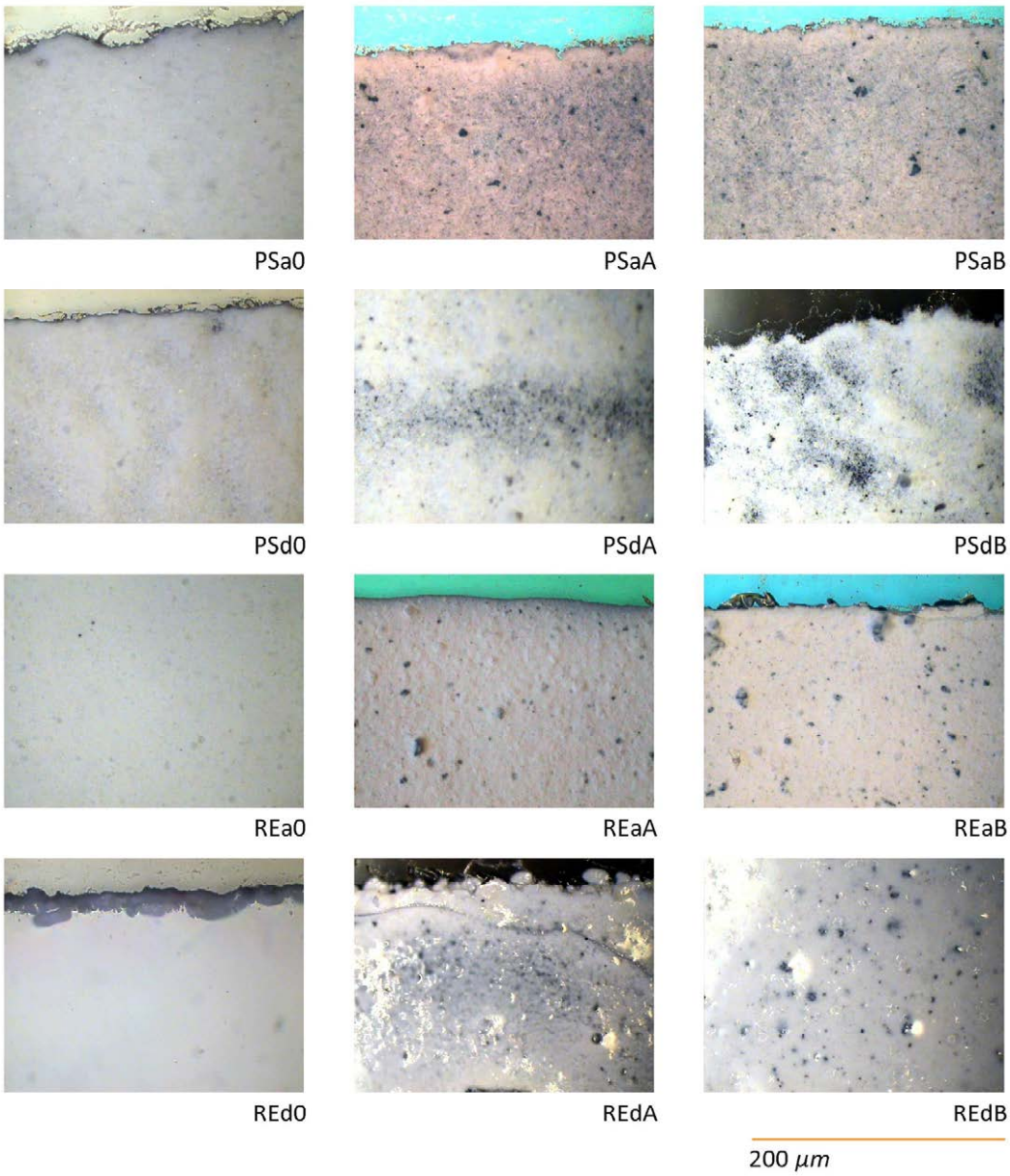


Imagen 7.10–Microscopías de las distintas muestras de pintura sin reforzar (0), reforzadas con un 0,5% en peso (A) y reforzadas con un 1% (B).

Se aprecia en esta imagen la claridad de fondo de las muestras de pintura PSd y REd. La muestras de pintura PSa y PSd presentaron una mala distribución por zonas en la superfice de la película de pintura.

En general la distribución ha sido homogénea, siendo mejor en las pinturas al agua.

7.10 CONCLUSIONES DE LA CARACTERIZACIÓN

La caracterización de los materiales de estudio, lleva a determinar las distintas posibilidades que estos pueden ofrecer.

7.10.1 Conclusiones de la caracterización del GO y rGO

La fluorescencia de rayos X aporta información de la composición elemental del material y, por tanto, del porcentaje de impurezas que aparecen tanto en las muestras de GO (1,7%) como de rGO (3,7%) debidas al proceso de obtención de dichos productos.

La caracterización por zetámetro confirma la hidrofilicidad del GO, por lo que los valores obtenidos permiten su combinanción en soluciones acuosas con un alto grado de estabilización, mientras que las muestras de rGO (ζ=-14,8) se ven limitadas a su combinación con pinturas que utilicen disolventes orgánicos como vehículo volátil.

La difracción de rayos X muestra el grado de oxidación mayor del GO con respecto al rGO, debido a la presencia de grupos funcionales similares a los existentes en las resinas que vamos a utilizar como matriz. La difracción del rGO muestra un menor grado de presencia de grupos funcionales. Confirmando las referencias bibliográficas consultadas.

7.10.2 Conclusiones de la caracterización de las pinturas

La caracterización por difracción de rayos X de las pinturas aporta información sobre la presencia de estructuras cristalinas en su composición, determinándose la presencia en todas ellas de rutilo. Siendo este un elemento característico de las pinturas blancas, ya que se utiliza como pigmento.

Los otros ensayos de caracterización realizados (densidad, viscosidad, pH, contenido de COV´s) aportan los parámetros característicos de cada una de las pinturas, dentro de los rangos normales ofrecidos por las casas comerciales de pinturas.

7.10.3 Conclusiones de la caracterización de las muestras

La DRX realizadas a las muestras indican los picos característicos de cada una de las fases, mientras las muestras de Paa (pintura acrílica al agua) y PPa (pintura de poliuretano al agua) sí reaccionan con el GO, pronunciando algunas estructuras cristalinas nuevas, que pese a estar en la matriz, es con el GO cuando destacan en mayor medida, las muestras de PCa (pintura de cal al agua), PSa (pintura de silicato al agua) y REa (resina epoxi al agua) no reaccionan con la matriz, presentando difractogramas estables en todos los grados de dopado.

Las muestras reforzadas con rGO no alteran los difractogramas en cualquiera de los porcentajes de refuerzo empleados, por lo que no reacciona con la matriz formando nuevos compuestos cristalinos.

La microscopía electrónica de barrido no ofrece cambios significativos, con la presencia de nanoláminas de refuerzo.

Los difractogramas señalan la presencia de 1,4-benzoquinona en la composición de las siguientes pinturas Paa, PAd, PPd, REa y REd, el resto de los compuestos es característico de cada una de las pinturas, a excepción del rutilo que es común a todas.

Es de señalar la aparación de algunas trazas de impurezas como rutenio, vanadio y niobio, seguramente presentes en las cargas de las pinturas.

El estudio micrográfico realizado confirma un buen grado de dispersión del refuerzo en la matriz en la mayoría de los casos, siendo mejor en las pinturas al agua.

7.11 REFERENCIAS

7.1 – BECKHOFF, B., KANNGIEßER, B., LANGHOFF, N., et al. Handbook of practical X-ray fluorescence analysis. *Springer Science & Business Media,* 2007.

7.2 – BLANTON, T.N., MAJUMDAR, D. X-ray diffraction characterization of polymer intercalated graphite oxide. *Powder Diffraction*, 2012, vol. 27, nº 02, p. 104-107.

7.3 - BUCHSTEINER, A., LERF, A., PIEPER, J. Water dynamics in graphite oxide investigated with neutron scattering. *The Journal of Physical Chemistry B*, 2006, vol. 110, nº 45, p. 22328-22338.

7.4 - CAMPOS TAPIA, V. Preparación y caracterización de grafeno modificado con nanopartículas metálicas y bimetálicas. *Tesis Doctoral. Universidad Autónoma de Nuevo León,* 2013.

7.5 – DIRECTIVA 2004/42/CE. Limitación de las emisiones de compuestos orgánicos volátiles (COV) debidas al uso de disolventes orgánicos en determinadas pinturas y barnices y en los productos de renovación del acabado de vehículos. 2004.

7.6 - FERNÁNDEZ MERINO, M.J. Grafenos preparados por métodos químicos: características y aplicaciones. *Universidad de Oviedo*, 2013.

7.7 - GARCÍA MARTÍNEZ, V. Estudio de la estabilidad del óxido de grafeno con el tiempo. *Universidad de Oviedo, Departamento de Ciencia de los Materiales e Ingeniería Metalúrgica*, 2013.

7.8 - JASTRZĘBSKA, A.M., KURTYCZ, P., OLSZYNA, A.R. Recent advances in graphene family materials toxicity investigations. *Journal of Nanoparticle Research*, 2012, vol. 14, nº 12, p. 1-21.

7.9 - KASHYAP, S., MISHRA, S., BEHERA, S.K. Aqueous colloidal stability of graphene oxide and chemically converted graphene. *Journal of Nanoparticles*, 2014, vol. 2014.

7.10 - KONKENA, B., VASUDEVAN, S. Understanding aqueous dispersibility of graphene oxide and reduced graphene oxide through pKa measurements. *The journal of physical chemistry letters*, 2012, vol. 3, nº 7, p. 867-872.

7.11 – LEWIS, R.J. Hawley diccionario de química y productos químicos. *Ediciones Omega,* 2009.

7.12 - MATERIALS. Difractograma de raigs X de grafit. *Univeristat de Barcelona*, 2016, <http://www.ub.edu/cmematerials/es/content/grafito> [consultado: 18 de julio 2016].

7.13 - OXFORD-COMPLUTENSE, Diccionarios. Química. (Ed.) *Madrid: Editorial Complutense*, 1999.

7.14 - PARK, S., AN, J., JUNG, I., et al. Colloidal suspensions of highly reduced graphene oxide in a wide variety of organic solvents. *Nano letters*, 2009, vol. 9, nº 4, p. 1593-1597.

7.15 – SKOOG, D.A., LEARY, J.J. Análisis instrumental. *Mc Graw-Hill*, 1993.

7.16 – UNE-EN ISO. Pinturas y barnices: determinación del tiempo de flujo empleando copas de flujo. 2431:2011.

7.17 – UNE-EN ISO. Pinturas y barnices: determinación de la densidad, parte 1: método del picnómetro. 2811-1:2011.

7.18 – UNE-EN ISO. Plásticos. Polímeros/resinas en estado líquido, en emulsión o en dispersión. Determinación de la viscosidad con el viscosímetro rotacional, con una velocidad de deformación en cizalla definida. 3219:1995.

7.19 – UNE-EN ISO. Agua para uso en análisis de laboratorio. Especificación y métodos de ensayo. 3696:1996.

7.20 – UNIVERSAL, Enciclopedia Gran Larousse. *Larousse editorial, España*, 2006.

7.21 – ZETA-METER. Everything you want to know about Zeta Potential. ZETA-METER, 2016. <http://www.zeta-meter.com/downloads.html> [consultado: 15 de abril 2016].

PROCEDIMIENTO EXPERIMENTAL: ENSAYOS .8

"Un experimento es una pregunta que la ciencia plantea a la naturaleza, y una medición es el registro de la respuesta de la naturaleza."

Max Planck

Consideraciones sobre el capítulo

La calidad e idoneidad de cualquier producto de la construcción, se basa en una serie de parámetros que determinan sus propiedades. Los ensayos que a continuación se describen, son necesarios para evaluar estos parámetros de selección en las pinturas y están encaminados a favorecer la investigación en el sentido de su aplicación tecnológica en la arquitectura, dejando claras las propiedades susceptibles de mejorar las actuales prestaciones del mercado.

Para el desarrollo de los ensayos se planifica un plan de trabajo específico y adecuado para la consecución de los objetivos planteados.

preparación de las muestras

ENVEJECIMIENTO

COLORIMÉTRICO

BRILLO

CONDUCTIVIDAD ELÉCTRICA

TINCIÓN FOTOCATALÍTICA

ÁNGULO DE CONTACTO

CORTE POR ENREJADO

DUREZA POR LÁPIZ

8.1 PREPARACIÓN Y EXAMEN DE MUESTRAS

8.1.1 Recepción de las muestras de pintura

En el examen preliminar de las muestras de pintura para ensayo, se siguen las indicaciones de la norma UNE-EN ISO 1513:2010.

Evaluación de muestras s/UNE-EN ISO 1513:2010		Paa Pad PAa PAd PCa PCd PPa PPd PSa PSd REa REd
ENVASE	Estado del envase	No se aprecian defectos en los envases, ni golpes ni abolladuras.
	Apertura del envase	No hay acumulación de gases reseñables.
EXAMEN VISUAL	Piel superficial	En las pocas pinturas que presentan piel, estas son delgadas y continuas, por lo que son aptas.
	Consistencia	Todas las pinturas presentan consistencia normal, excepto la PSa y la PSd con carácter tixotrópico.
	Separación capas	No se aprecia en ninguna.
	Impurezas visibles	No se aprecian.
	Transparencia/color	No procede.
	Sedimento	No han aparecido sedimentos.

Tabla 8.1–Datos obtenidos de la observación de las muestras de pintura[145].

Se determina que todas las muestras recibidas son aptas, por no apreciarse ningún aspecto negativo o perjudicial para los posteriores procesos.

[145] Las anotaciones de las pinturas están especificadas en el apartado 6.4-p.152.

8.1.2 Recepción de las muestras de GO y rGO

Para la recepción de las muestras de GO y rGO se solicitó a la empresa suministradora (Laboratorios AVANZARE), que facilitase los datos relativos a la peligrosidad en el manejo de las sustancias y la ficha de características técnicas de los productos.

La información facilitada fue la siguiente:

GO

Conforme a los R.D. 363/1995 (Directiva 67/548/CE), el R.D. 255/2003 (Directiva 1994/45/CE) y el Reglamento nº 1272/2008 (CLP[146]), el producto no está clasificado como peligroso.

rGO

Este producto fue clasificado conforme al R.D. 363/1995 (Directiva 67/548/CE) y el R.D. 255/2003 (Directiva 1994/45/CE), como:

Xi (irritante)

R *phrases* R36/37 – puede provocar irritación en los ojos y en el sistema respiratorio.

S *phrases* S25/51 – evitar contacto con ojos y usar sólo en áreas bien ventiladas.

El Reglamento nº 1272/2008 (CLP) indica:

Hazard statements (declaraciones de peligro) H319/335 – causa una seria irritación en los ojos y puede causar una irritación respiratoria.

Por lo que todas las operaciones que se realizaron con dichos materiales se realizaron en vitrinas extractoras en los laboratorios del IETcc.

8.1.3 Preparación de los portaobjetos

Momentos antes de aplicar la pintura sobre los portaobjetos, estos se limpian con una disolución acuosa caliente de un detergente no iónico, aclarándose posteriormente con agua caliente con una conductividad máxima de 20 μs/cm. Posteriormente se secan con un papel de celulosa blanco y limpio, comprobándose que no quedan manchas en el papel, ni restos de celulosa en el vidrio. Una vez hecho esto, se almacenan en atmósfera limpia y seca hasta su uso (UNE-EN ISO 1514:2004).

[146] Acrónimo del inglés, *classification, labelling and packaging*.

8.1.4 Homogeneización

Proceso de combinación de las pinturas con los derivados del grafeno, con el fin de obtener la mezcla más homogénea posible, asegurando una distribución uniforme de los componentes y de las propiedades de las muestras.

Durante el proceso de mezcla y homogeneización se debe ejecutar de la manera más rápida, para evitar posibles pérdidas de elementos volátiles de las pinturas. Este aspecto es fundamental para determinar si las propiedades observadas actúan de manera homogénea en todo el producto.

Posteriormente a la mezcla de las muestras se sometieron, dentro de un envase estanco, a una agitación mecánica durante una hora mediante un agitador magnético[147], tres horas de agitación por ultrasonidos[148] y veinte minutos de una última agitación mecánica antes de su aplicación sobre los portaobjetos preparados al efecto según la norma UNE-EN ISO 1514:2004.

Tanto la agitación mecánica como el tratamiento por ultrasonidos son formas de dispersar las láminas de GO y de rGO. Con el baño de ultrasonidos se consigue aumentar la exfoliación de las láminas, aumentando su dispersabilidad, y por tanto su homogeneización (Durge et ál., 2014; Giardi et ál., 2013)), además de ionizar su superficie (Li et ál., 2008)[149], lo que va a permitir su combinación con los polímeros de las pinturas. Este tratamiento conlleva también la formación de defectos y la disminución de las láminas, ampliando el rango de distribución del tamaño (Wang et ál., 2011).

Los datos obtenidos en el zetámetro permiten prever buenas condiciones de estabilidad para las muestras reforzadas con GO.

NOTA.- Durante el proceso de homogeneización las pinturas Pad (pintura acrílica con disolvente), PAa (pintura alquídica al agua) y PCd (pintura a la cal con disolvente) se secaban antes de terminar la mezcla por ultrasonidos, por lo que no se han podido obtener las muestras dopadas y finalmente se han desechado.

[147] Se ha empleado una agitador magnético tipo IKA-Combimag RET de 620 w, del IETcc, con velocidad 0-1.100 rpm, temperatura máxima 25°C.

[148] Baño de ultrasonidos empleando un sonicador tipo Elma S30 Elmasonic, del IETcc, con una frecuencia de 37 kHz. Consistente en la agitación de las partículas de una muestra, de manera uniforme, mediante el empleo de ondas de ultrasonidos, lo que imprime una vibración continua, que en el caso de los líquidos provoca la aparición de millones de burbujas microscópicas.

[149] El estudio de Li et ál., sugiere que la formación de coloides estables de GO debe atribuirse a la repulsión electrostática de los grupos funcionales, más que a la hidrofilicidad del GO.

8.1.5 Aplicación de las pinturas sobre los portaobjetos

Una vez realizadas las mezclas se vertieron sobre los portaobjetos de vidrio, en un área de 2 cm x 5 cm, extendiendo la mezcla de forma homogénea sobre la superficie, limitando el espesor de la lámina a 100 µm, manteniendo el mismo espesor en todas las muestras, mediante el empleo de una cinta adhesiva del mismo espesor que las películas de pintura a obtener, situada sobre el portaobjetos y delimitando su zona de aplicación, eliminando la pintura sobrante mediante el empleo de una varilla de vidrio aplicada sobre la muestra.

El sustrato sobre el que se aplican las pinturas dopadas es vidrio al borosilicato, por considerarse un material inerte que no va aportar más variables en la experimentación.

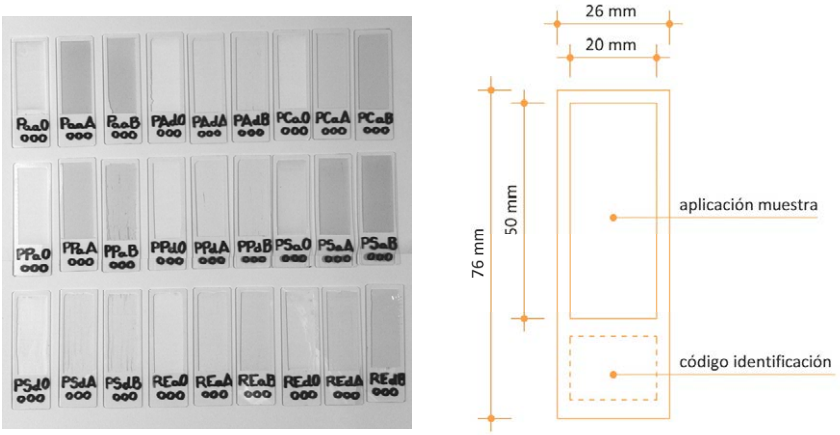


Imagen 8.1–Muestras de pinturas reforzadas y sin reforzar. Las de la imagen de la izda. pertenecientes a las muestras de la tanda 000 de referencia.

8.1.6 Curado de las muestras

Se comprobó que los tiempos de curado recomendados por los fabricantes de pinturas garantizan su aplicación y una estabilidad macroscópica, pero para los ensayos realizados este tiempo era insuficiente[150], ya que desviaba los resultados, por lo que se tuvieron que repetir todas las pruebas iniciales hasta que se determinó el tiempo exacto de secado a partir del cual la microestructura no sufría alteraciones y los datos obtenidos iban a ser más fiables.

Las muestras se dejaron reposar en una cámara (a temperatura y humedad controlada[151]) durante 45 días, pese a comprobarse que a los 15 días sus propiedades colorimétricas se mantenían estables.

[150] Esta confunsión con los términos secado/curado quedó explicada en el capítulo 5.

[151] Atendiendo a la norma UNE-EN ISO 1062-11:2002, las muestras se mantuvieron en una atmósfera normalizada de 23 ± 2°C y 50 ± 5% de humedad relativa.

8.2 ENSAYOS DE ENVEJECIMIENTO

Las pinturas poseen una matriz compleja y hetereogénea, cuya estructura y composición cambia de forma continua a lo largo del tiempo, en función de diversos factores: las interacciones que se producen entre pigmento, disolvente y aglutinante, y las condiciones de conservación, que a su vez dependen de elementos como la humedad, la temperatura, la exposición a los contaminantes existentes en el aire y la exposición prolongada a la luz (Colombini et ál., 2002). Para determinar estos efectos se recurre a los ensayos de envejecimiento, que van a permitir determinar la durabilidad de las distintas pinturas, entendiendo por durabilidad como la resistencia a los cambios no deseados, causados por el entorno natural al que está expuesto el material durante su vida útil. Los factores que afectan a este proceso son tanto exógenos como endógenos.

Las principales causas exógenas, son los agentes atmosféricos que provocan la erosión o degradación de las películas, principalmente: la luz solar[152], la temperatura, el oxígeno, la humedad, la acción directa del agua y los contaminantes. Cuando estos factores se combinan con otras variantes ambientales, como el viento, la biodiversidad del medio[153], la acumulación de suciedad y la periodicidad estacional, la magnitud del problema de la agresión medioambiental se hace evidente. Los factores endógenos, que también intervinen en la degradación, son: el lugar de exposición, el tiempo de exposición, la composición de la pintura, el sustrato sobre el que está aplicado, etc. Todo esto hace que la estimación final de la durabilidad sea un proceso muy difícil de valorar.

Para determinar el efecto de estos factores en las pinturas, se realizan ensayos de envejecimiento acelerado y natural. Dentro de la tipología de envejecimiento acelerado, se dan fundamentalmente dos: el ensayo de envejecimiento acelerado mediante la aplicación de luz ultravioleta (UV) y mediante la aplicación de ciclos higrotérmicos.

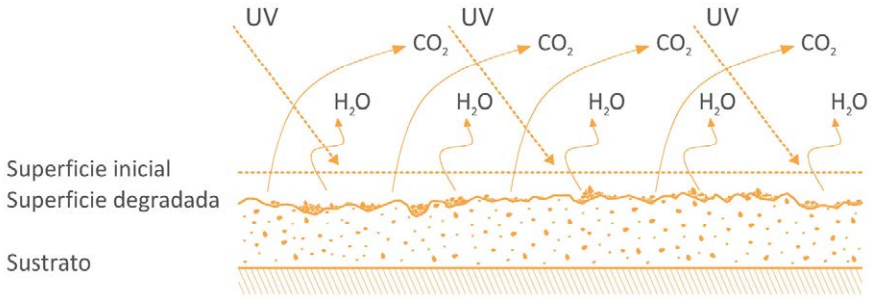


Imagen 8.2–Degradación de una pintura por luz UV, con emisión de gases (Christensen et ál., 1999; San Andrés et ál., 2010) y sólidos en forma de polvo (Blakey, 1985).

[152] En particular la radiación UV.

[153] Hongos, algas, bacterias, insectos, polen, etc.

8.2.1 Ensayo de comportamiento ante la luz UV

El efecto de la luz UV sobre los materiales actúa tanto de forma microscópica como macroscópica, siendo uno de los procesos que más aceleran la degradación de las pinturas (Aglan et ál., 2008).

El ensayo de envejecimiento de las pinturas mediante el empleo de una cámara de luz UV, supone que los procesos que se dan en las pinturas para exteriores se intensifiquen, provocando con mayor celeridad los mecanismos de degradación. La luz UV actúa sobre los polímeros, afectando a la estructura química con el aumento de la velocidad de polimerización (R_p), facilitando su reticulación, pero permitiendo que los procesos de oxidación se intensifiquen, lo que motiva la aparición de radicales libres que pueden facilitar la escisión de las cadenas poliméricas dando lugar a otros procesos de degradación (Blakey, 1985; Martín-Gallego et ál., 2011).

Estos procesos de oxidación se provocan con la inclusión del oxígeno en la película de pintura, por medio de la reacción de los radicales existentes en la composición, seguido de formación de enlaces intermoleculares C-C y C-O-C, y provocando la ruptura de cadenas acíclicas y formando productos oxidados de peso molecular inferior (Colombini et ál., 2002).

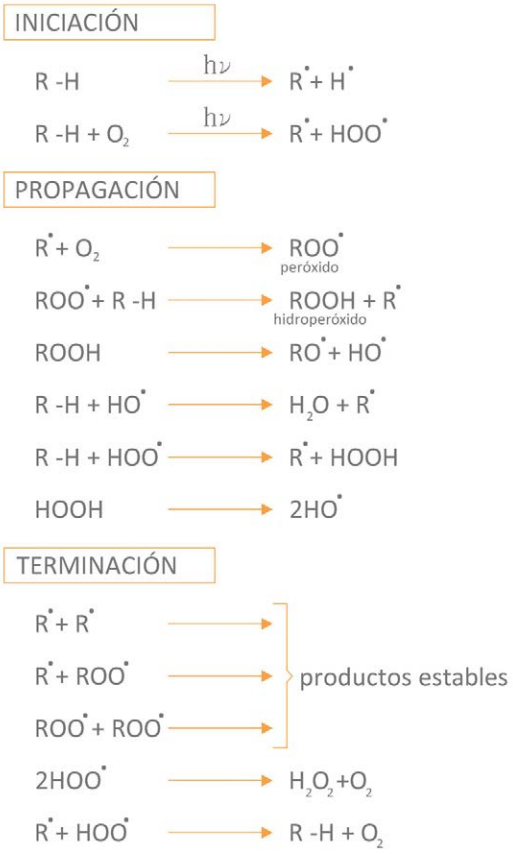


Gráfico 8.1–Procesos de degradación de los polímeros por efecto de la luz y el oxígeno. Fuente: San Andrés et ál., 2010.

Es importante, por tanto, determinar la capacidad de absorción a la radiación UV por parte de las muestras, ya que este proceso produce un aumento de energía en los materiales que es el desencadenante de la posterior progresión oxidativa, generando radicales libres[154] que provocan pérdida de las propiedades mecánicas[155] y físicas[156] (Bentley y Turner, 1999; Nuraje, 2013).

8.2.2 Ensayo de comportamiento en cámara de ciclos frío-calor/humedad

Es otro tipo de ensayo para someter a las muestras a un ensayo de envejecimiento acelerado artificial y determinar su comportamiento ante los factores extremos. La degradación hidrolítica es uno de los procesos más comunes junto con la foto-oxidación. Los cambios en la temperatura y la humedad pueden provocar grietas resultantes de la expansión y contracción de los revestimientos. En toda cámara climática se reproduce una atmósfera donde se combinan valores extremos de temperatura y humedad[157]. Dichos factores deben distribuirse de forma estable y homogénea en toda la cámara interior. El ensayo consiste en la exposición continuada de las probetas ante los efectos de los ciclos de calor-frío y humedad. Para ello se utiliza una cámara convenientemente aislada donde se reproducen los factores mencionados. Los parámetros que rigen la metodología del ensayo son: la temperatura, la humedad relativa, el tiempo (en días de exposición) y la posición de las probetas.

8.2.3 Ensayo de exposición ante los agentes atmosféricos

La acción natural del entorno es un proceso largo y lento, por lo que los ensayos acelerados de intemperie artificial facilitan su estudio en condiciones de laboratorio, pero desafortunadamente, debido a la interacción sinérgica entre los agente ambientales, no se puede esperar una correlación directa entre las variaciones observadas en las condiciones controladas en el laboratorio y las variaciones verificadas en el medio ambiente (Custódio y Eusébio, 2006).

[154] Los radicales libres se pueden activar en un polímero, mediante procesos como: la luz UV, el calor, la presencia de un compuesto inestable, el ataque del oxígeno sobre los dobles enlaces o la formación de peróxidos en los átomos de carbono reactivos.

[155] Pérdida de resistencia a tracción, fragilidad, cambio en la T_g (*temperature glass-transition*), etc.

[156] Amarilleamiento, pérdida de brillo, formación de ampollas, grietas, etc.

[157] Los ensayos de envejecimiento acelerado presentan la dificultad de evaluar todos los factores de degradación de forma uniforme, por lo que se suelen centrar en algún aspecto de los procesos de deterioro, en este caso temperatura y humedad (Pappas, 1989).

La exposición directa de las muestras a los agentes atmosféricos va a determinar la durabilidad de un recubrimiento al envejecimiento natural, pero va a depender de numerosos factores como:

- Ubicación del lugar de exposición (ambiente industrial, marítimo, rural, etc.).
- Altura, ángulo y orientación del soporte de exposición. Esto influye sobre otros parámetros que afectan a las películas como: rocío, escarcha, contaminación, etc.
- Las condiciones ambientales del entorno, ya que pueden modificar factores como la luz (albedo), la humedad (en caso de estar en una zona con mucha vegetación), etc.
- El uso final del recubrimiento.
- Naturaleza del sustrato sobre el que se encuentran los recubrimientos. Deben ser anisótropos, para que no afecte a las propiedades la naturaleza estructural del sustrato[158].

Por lo que los resultados van a ser aplicables expresamente al ambiente en que han sido obtenidos (UNE-EN ISO 2810:2004).

8.2.4 Objetivos buscados en el ensayo de envejecimiento

En este ensayo se estudia la evolución del comportamiento mecánico y químico de las muestras de pintura, su comparativa entre ellas y su comparativa entre las reforzadas y las no reforzadas. Para ello, se utilizan unas muestras de control a las que no se les somete a ningún ensayo, con el objetivo de comparar el comportamiento.

Todo ello, con el objetivo de:

- Proporcionar información y obtener una guía general acerca de la selección de materiales. Qué pinturas para exteriores son susceptibles de mejora con la adición de GO y rGO.
- Describir los dispositivos empleados en el seguimiento de los parámetros de la experimentación.

[158] En esta experimentación se ha empleado un sustrato anisótropo, vidrio al borosilicato.

- Estudiar protocolos de envejecimiento, que permitan establecer a largo plazo el comportamiento de los materiales estudiados.
- Describir y recomendar procedimientos para la interpretación de los datos obtenidos en los ensayos.
- Análisis comparativo de los resultados entre las distintas muestras y los distintos ensayos de envejecimiento entre sí, determinando su durabilidad.

8.2.5 Procedimientos seguidos en los ensayos de envejecimiento

A continuación se describen cada uno de los procedimientos seguidos en los ensayos de envejecimiento.

8.2.5.1 Procedimiento seguido para el ensayo de comportamiento ante la luz UV

Para determinar el grado de irradiación al que se van a someter las muestras, se utiliza un fotoradiómetro Delta HD 2102-1. Es un instrumento portátil con visualizador LCD[159], mide la iluminación, la luminancia, el PAR[160] y la irradiación (en las zonas del espectro visible, infrarrojo cercano, UVA, UVB y UVC o en la medida de la irradiación eficaz según la curva de acción UV). Las sondas tienen un módulo de reconocimiento automático SICRAM (sistema computerizado de retransmisión automática de mensajes) (Delta Ohm, 2016). Se aplica la sonda fotométrica para medir la iluminación, estableciéndose una irradiación máxima de 10 W/m^2 en la zona de ubicación de las muestras, a la misma altura que la sonda fotométrica.

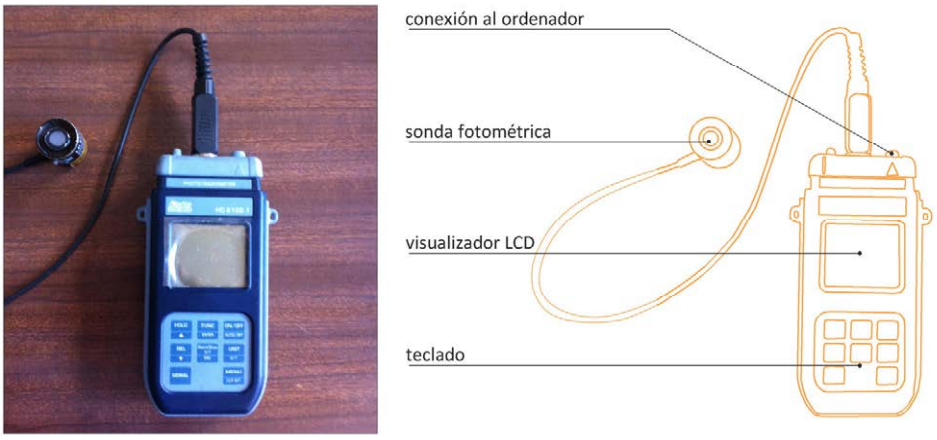


Imagen 8.3–Fotorradiómetro empleado en la experimentación.

[159] *Liquid cristal display*.
[160] Acrónimo del inglés, *photosynthetically active radiation*.

Para este estudio las muestras fueron sometidas a una intensidad luminosa homogénea de 10 W/m^2 con una lámpara tipo Ultra Vitalux de la marca Osram con radiación UVA y UVB, que imita la luz del sol, durante períodos de 10 días y analizadas por el espectrofotómetro a 10, 20, 30, 40 y 50 días de exposición, dentro de una cámara en condiciones de laboratorio.

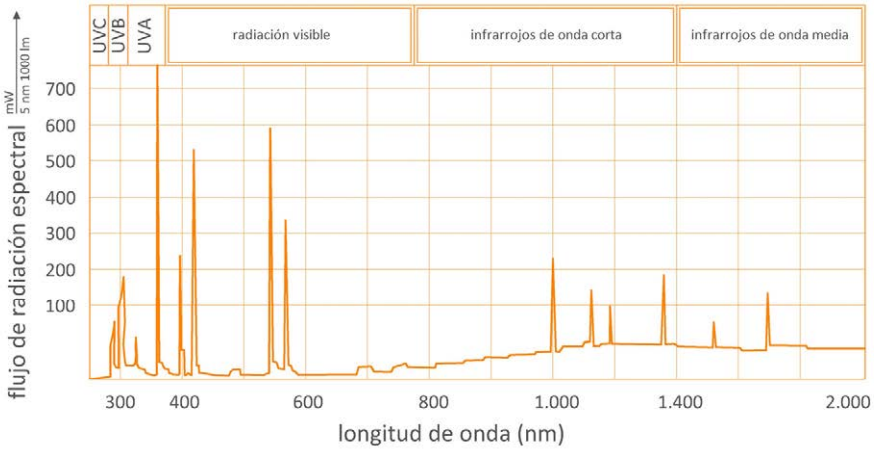


Gráfico 8.2–Espectro de emisión de luz de la lámpara empleada. Fuente: Osram Ultra Vitalux, 2016.

La colocación de las muestras se ha realizado de forma que la irradiación de la lámpara en cualquier posición del área empleada para la exposición de las probetas, reciba al menos el un 70% de la irradiación máxima medida en dicha área (10 W/m^2), redistribuyéndose periódicamente para que la irradiación sea homogénea en todas las muestras a ensayar. No se ha intentado relacionar horas de exposición radiante de ensayo acelerado con días o meses de exposición real, ya que como indica la norma UNE-EN ISO 4892-1:1999, existe una gran diferencia entre estos tipos de exposición, no recogiendo todas las variables que sufren las pinturas ante la exposición al uso real (UNE-EN ISO 4892-1:1999).

8.2.5.2 Procedimiento seguido para el ensayo de comportamiento HT

En el ensayo de comportamiento ante ciclos de frío/calor-humedad, las muestras se introdujeron en una cámara donde las condiciones eran conocidas, alcanzándose picos de temperatura de +47°C a -6,5°C y porcentajes de humedades relativas entre 59,64% y 15,00%, comprobándose su evolución mediante el espectrofotómetro, cada siete días (168 h).

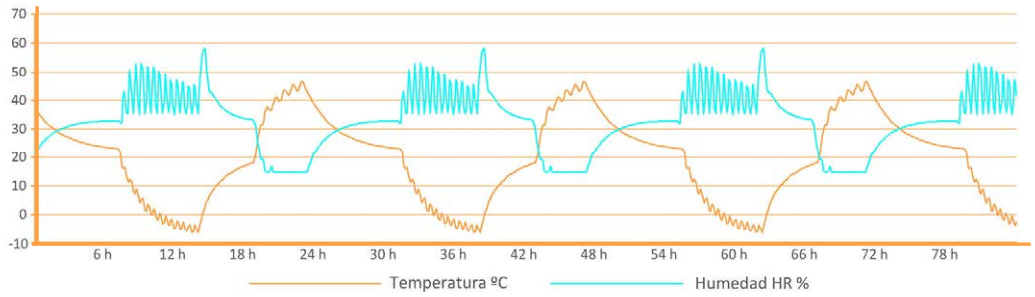


Gráfico 8.3–Ciclos de oscilación diaria de frío y calor en la cámara de ensayo.

Los datos de temperatura y humedad relativa fueron recogidos mediante el empleo de un sensor termohigrométrico de la marca HOBO (Onset Computer Corporation).

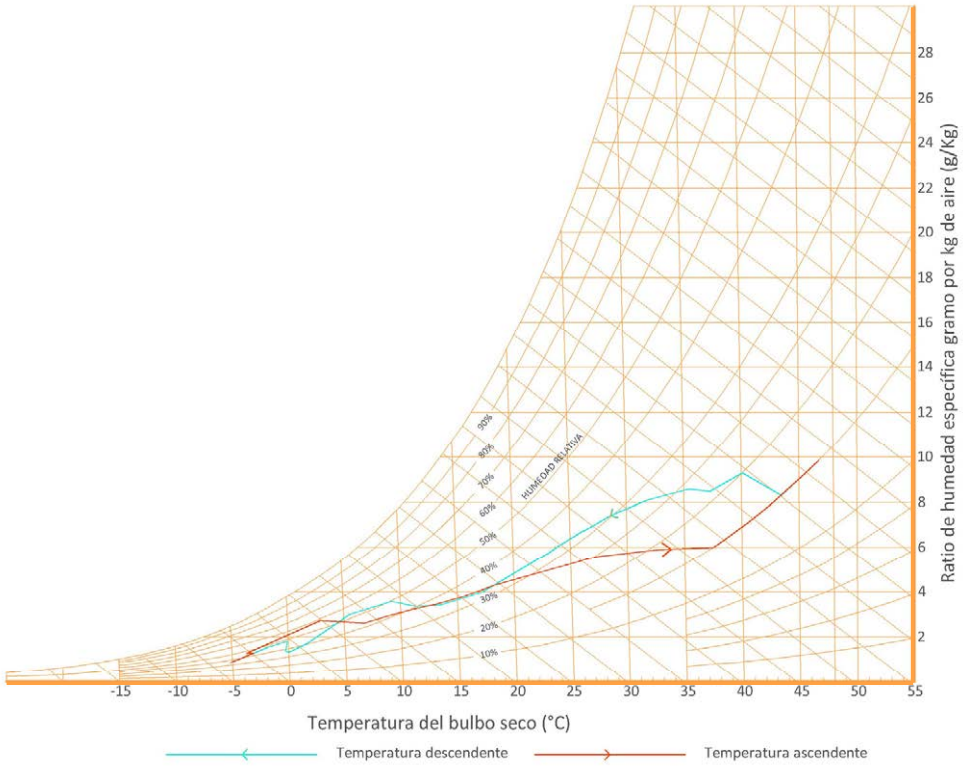


Gráfico 8.4–Diagrama psicrométrico del ciclo de H-T al que se ha sometido a las muestras.

En el diagrama psicrométrico se aprecia la variación de humedad específica (g/kg) que sufre la cámara, condensándose dicha humedad en las paredes y suelo, para las temperaturas bajas y HR altas (lado izdo. del diagrama).

8.2.5.3 Procedimiento seguido para el ensayo de comportamiento ante agentes atmosféricos

Por último, una tercera tanda de muestras se sometió directamente a un envejecimiento natural, al ser depositadas en la cubierta del Instituto Eduardo Torroja, donde se realizaba la investigación.

Las muestras fueron colocadas orientadas al sur a 45 cm del suelo de la cubierta[161] del Instituto Eduardo Torroja (Madrid) a latitud 40° 28´23´´ N y longitud 3° 40´13´´ O.

El panel sobre el que se sustentaban las muestras estaba orientado hacia el sur, con una inclinación de 45° con respecto a la horizontal, evitando que el posible goteo del agua de lluvia, se transmitiera de una probeta a otra. Controlando las temperaturas, precipitaciones y humedades que soportaban las muestras.

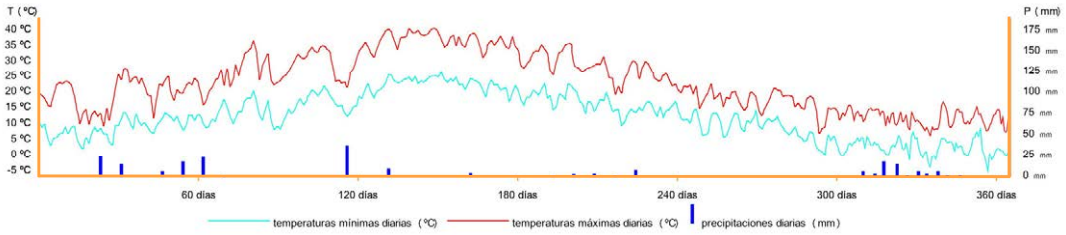


Gráfico 8.5–Temperaturas medias y precipitaciones a las que se sometieron las muestras durante el primer año.

Los efectos de la intemperie sobre las propiedades de las pinturas son difíciles de cuantificar, ya que el envejecimiento natural puede requerir períodos de prueba muy largos antes del deterioro significativo observable (Imhof et ál., 1985), por lo que las muestras fueron expuestas durante todo el tiempo que duró la investigación, para minimizar los efectos de las condiciones estacionales, al estar expuesto a un período superior a un año.

Tras cada uno de los hitos de los ensayos de envejecimiento se han sometido las muestras a un análisis visual, detallándose cualquier alteración variable (cambios en la coloración, aspecto superficial, etc.), a la medida del color y brillo con un espectrofotómetro, y a un análisis micrográfico.

[161] La cubierta utilizada está a unos 7,50 m del nivel ±0,00 de la calle.

8.3 ENSAYO COLORIMÉTRICO

8.3.1 CIELab

Para el estudio de las muestras se han utilizado los principios de la medición del color establecidos por la *Commission Internationale de l´Eclairage*, por ser una de las más utilizadas en publicaciones científicas y en la industria de la pintura. Esta comisión define un espacio cartesiano tridimensional del color, dentro del cual las características del color de un material está especificado en tres parámetros colorimétricos adimensionales: luminosidad L*, más dos valores cromáticos a* y b*.

La dimensión L*, que define la luminosidad, va del negro al blanco. El conjunto a* y b* que forman un plano perpendicular a la luminosidad, recibe el nombre de cromaticidad, siendo los valores positivos de a* los que indican el color rojo, y los valores negativos el color verde. Los valores positivos de b* indican color amarillo y los negativos color azul.

Estas escalas de color se basan en la teoría de los colores opuestos que establece que un color no puede ser azul y amarillo al mismo tiempo, por esta razón estos colores se sitúan en los extremos del diagrama (Cultrone et ál., 2005).

Para determinar el tono y la saturación de un color, se establece a partir de las expresiones matemáticas siguientes:

$$C^*=\sqrt{(a^{*2}+b^{*2})} \tag{8.1}$$

$$h°= \text{arctg}\,(b^*/a^*) \tag{8.2}$$

El croma C*, tiene el valor 0 para muestras acromáticas y, generalmente, no pasa de 150, aunque puede superar ese valor para estímulos monocromáticos. El tono angular h°, varía entre 0° y 360° y para estímulos acromáticos (a*=0, b*=0) es una magnitud no definida.

Para determinar la diferencia de color entre dos muestras se utiliza el vector $\vec{E}$:

$$\Delta E^*=\sqrt{(\Delta L^*)^2+(\Delta a^*)^2+(\Delta b^*)^2} \tag{8.3}$$

Obteniendo la distancia euclidiana entre dos muestras y determinando los límites de aceptación.

Resultando de todas las notaciones lo siguiente:

ΔL*= diferencia en el valor de claridad/oscuridad ..... + = más claro; - = más oscuro

Δa*= diferencia entre rojo/verde ..... + = más rojo; - = más verde

Δb*= diferencia entre amarillo/azul ..... + = más amarillo; - = más azul

ΔC*= diferencia en el croma (saturación).....+ = más brillante; - = más opaco

El croma (saturación o pureza) valora la proporción cromática del color puro (monocromático), describiendo la vividez u opacidad de un color.

Δh°= diferencia en el matiz

El matiz da el valor de cómo se percibe el color de un objeto. Es el atributo que da lugar al nombre y lo distingue de los demás (v.g.-azul, rojo, etc.)

400 nm 700 nm

ΔE*= diferencia de color entre dos muestras

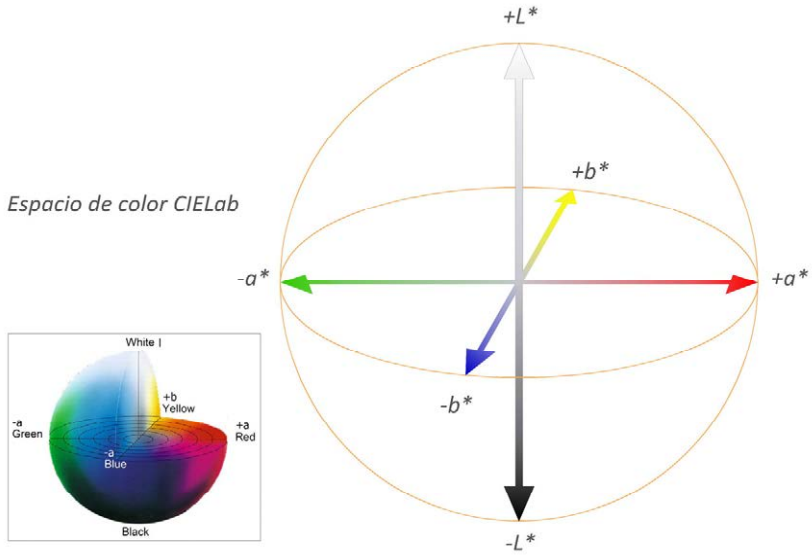


Imagen 8.4–Espacio tridimensional de color CIELab, con sus gradaciones. Fuente: CoatsIndustrial, 2016.

La evolución de los distintos parámetros, se pueden representar en un diagrama tridimensional mediante las coordenadas colorimétricas.

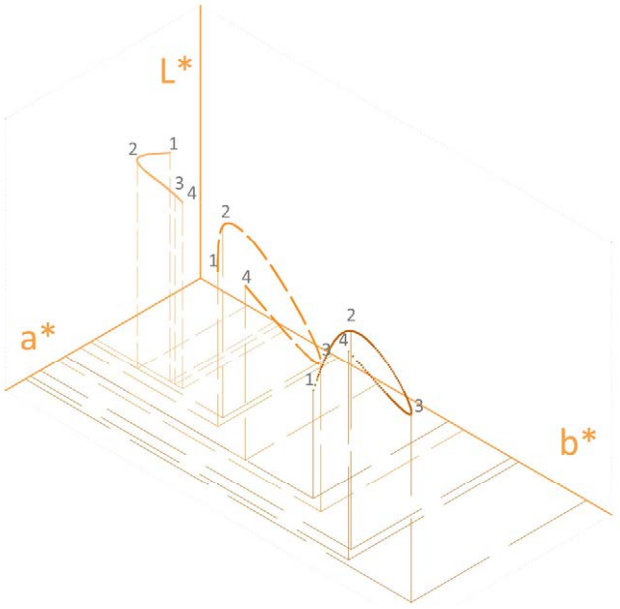


Gráfico 8.6–Representación esquemática de la evolución colorimétrica de tres muestras de pinturas con distintos porcentajes de GO, con medidas tomadas en cuatro hitos.

8.3.2 Reflectancia

Dentro del ensayo de la determinación colorimétrica, se va a determinar la relación de la radiación incidente sobre la muestra con respecto a la radiación reflejada, mediante el estudio de la gráficas obtenidas.

Por la ley de la conservación de la energía se tiene:

$$E_I = E_R + E_A + E_T \quad (8.4)$$

E_I - Energía incidente

E_R - Energía reflejada

E_A - Energía absorbida

E_T - Energía transmitida

La energía incidente se divide en varios componentes (E_I, E_R, E_A, E_T) dependientes de la longitud de onda. Siendo la proporción entre estas partes dependientes de la naturaleza del material sobre el que se hace incidir el haz de energía incidente.

La reflexión es un fenómeno óptico que ocurre cuando sometemos un cuerpo a un haz de luz y la radiación incidente no es capaz de atravesarlo, devolviéndola al medio del que procede. Existen dos fenómenos de reflexión, la reflexión especular, que ocurre cuando el haz incide sobre una superficie y cambia de dirección, sin cambiar el medio por donde se propaga, y la reflexión difusa, que se da en superficies rugosas, y devuelve el haz incidente en varios haces con diferentes ángulos.

Por lo tanto, las características de la radiacción reflejada dependerá de las irregularidades de la superficie, el contenido de humedad, el color de la superficie y la composición química, pero también de la naturaleza de los pigmentos utilizados (tipo, tamaño, forma del pigmento e índice de refracción).

Se define el coeficiente de reflexión, o espectro de reflectancia, como la relación entre la intensidad de radiación reflejada y la radiación incidente para cada longitud de onda.

De esta forma se puede determinar el retorno de energía de los diferentes objetos estudiados mediante espectrómetros y radiómetros (Hetch, 2000).

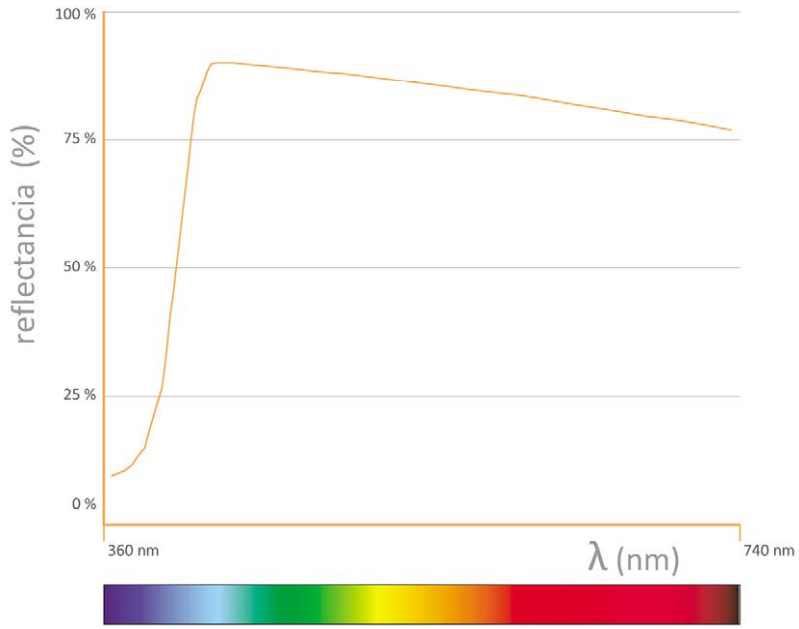


Gráfico 8.7–Representación de un gráfico de reflectancia espectral de una de las muestras de pintura, dentro del espectro visible.

8.3.3 Objetivos buscados con el ensayo de colorimetría

Con este ensayo se van a determinar la colorimetría y su evolución en las muestras:

- Determinar de una forma estructurada el color exacto de una muestra en el momento de la observación.
- Realizar un seguimiento objetivo de los cambios cromáticos.
- Estudio sistemático de la estabilidad cromática.
- Permitir elaborar un juicio cualitativo de cada una de las muestras y una previsión de su evolución en el tiempo.

8.3.4 Procedimiento seguido en el ensayo de colorimetría

El equipo utilizado para determinar la colorimetría es un espectrofotómetro de contacto Konika Minolta CM-2300 D, con óptica de esfera y utilizando una iluminación estándar D_{65}[162]y con 10° de observación suplementaria estándar[163]. Para lograr la máxima precisión al medir los valores colorimétricos, la calibración del blanco y la medida se han realizado a la misma temperatura, de 23°C, y a una humedad relativa de 65% ± 5%, por debajo del 80% que es la máxima permitida, por encima de la cual los valores no son válidos, según la propia recomendación del manual de uso de Konika Minolta.

Las medidas se han realizado tipo SCI[164], es decir, que la reflectancia especular está considerada junto con la reflectancia difusa emitida durante el proceso de evaluación. Este tipo de evaluación del color mide el color independientemente de las condiciones de la superficie.

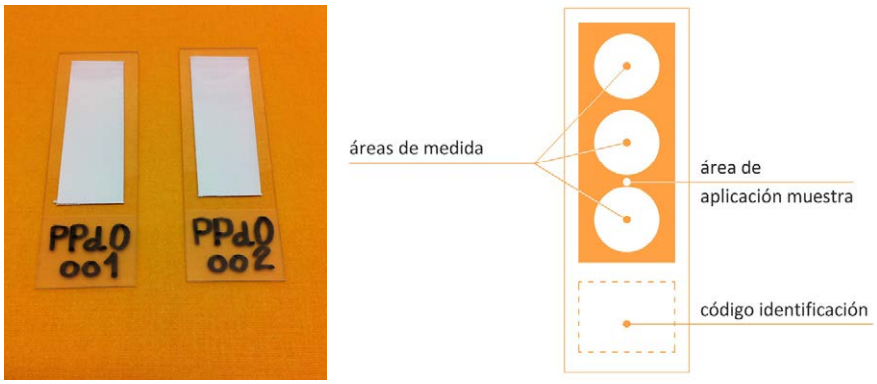


Imagen 8.5 –Foto izda., muestras de pintura de poliuretano con disolvente sin reforzar con rGO, tanda 0 - 1 y 2. Imagen dcha., áreas donde se realizan las mediciones colorimétricas en las muestras.

Para esta experimentación los índices de blancura se evaluarán conforme al estándar D_{65} de CIELab. Existen otros índices de blancura como el que determina la "*American Society for Testing Materials*" (ASTM) definiendo índices de blancura y amarilleamiento. El índice de blancura ASTM-E313 se usa para medir materiales opacos cercanos al blanco tales como papel, pintura y plástico.

[162] Es uno de los iluminantes propuestos por la CIE dentro de la serie D de iluminantes, que son los que describen situaciones de iluminación al mediodía en distintas latitudes del mundo. En concreto el D_{65} describe un mediodía en Europa Occidental. Su temperatura de color media es de 6.504 K.

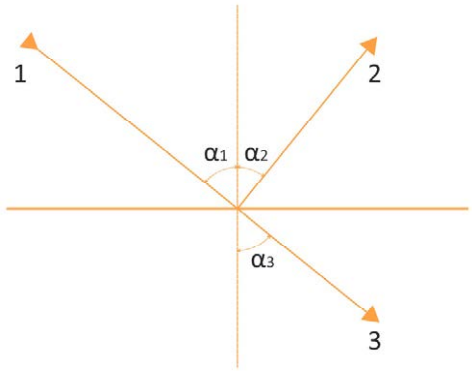
[163] El observador estándar representa cómo la persona promedio ve el color a través del espectro visible.

[164] Acrónimo del inglés, *specular component included*.

8.4 ENSAYO DE BRILLO

Este ensayo establece el brillo especular de las películas de pintura, determinando la propiedad óptica característica de una superficie por su capacidad para reflejar la luz especularmente.

El fundamento físico para el ensayo de brillo se basa en la reflexión y la refracción de la luz.



1 Eje óptico del haz incidente (haz de la fuente) α1 ángulo incidente/normal

2 Eje óptico del haz de reflexión (haz del receptor) α2 ángulo reflexión/normal

3 Eje óptico del haz transmitido de refracción α3 ángulo refracción/normal

La primera ley de la reflexión establece que el rayo incidente, el rayo reflejado y la normal a la superficie reflectora están en un plano común (consecuencia del principio de Fermat) y la segunda ley dice que la magnitud de reflexión es igual a la magnitud del ángulo de incidencia, si el índice de refracción del medio en el que están es 1,0 (el aire tiene n_a=1,0).

Por lo tanto:

$$\boldsymbol{\alpha 1 = \alpha 2} \tag{8.5}$$

La primera ley de la refracción establece que el rayo incidente, el rayo refractado y la normal a la superficie refractora están en un plano común y la segunda ley, o ley de Snell, (Malacara, 1989) relaciona los ángulos de la siguiente forma:

$$\boldsymbol{(\text{sen}\ \alpha 1/\text{sen}\ \alpha 3) = n_{31}} \tag{8.6}$$

Donde:

$$\boldsymbol{n_{31} = (n_3/\ n_1)} \tag{8.7}$$

n_1 es el índice de refracción del medio en el que está el haz 1

n_3 es el índice de refracción del medio en el que está el haz 3

Para determinar el brillo en muestras de vidrio recubiertas hay que realizar el ensayo de forma comparativa, tanto el espesor del vidrio como el elemento sobre el que se apoye la muestra influyen en el resultado de la medición, ya que podría verse alterado por la luz de interferencia.

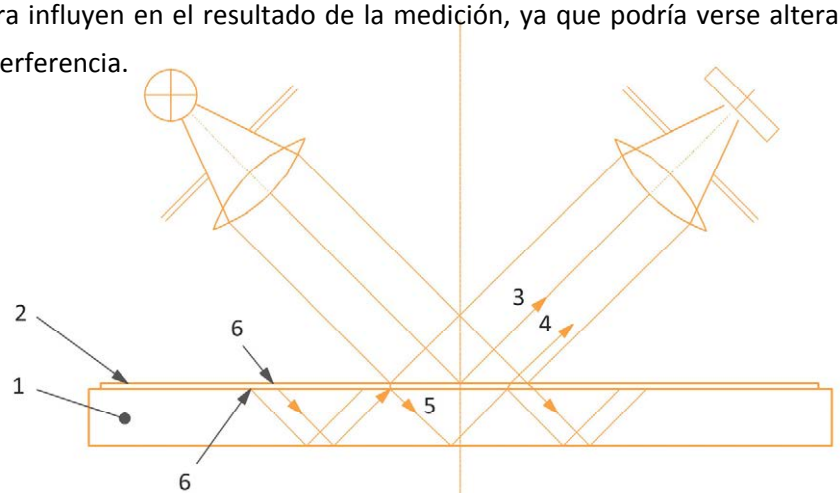


Imagen 8.6 –Medición del brillo sobre una muestra de vidrio pintada, donde: 1-placa de vidrio pintada, 2-revestimiento, 3-reflexión sobre el anverso del vidrio, 4-reflexión en el reverso del vidrio pintado, 5-reflexión múltiple en el vidrio, 6-luz de interferencia. Fuente: UNE-EN ISO 2813:2015.

Esta propiedad característica de las superficies viene determinada por la reflexión especular en función de la dirección de una luz normalizada aplicada sobre el objeto a determinar, obteniéndose el máximo brillo para una dirección principal determinada, en el caso de un superficie de alto brillo. Cuando el haz de luz reflejada no lo hace únicamente en la dirección especular principal sino que también lo hace de manera dispersa en todos los ángulos, se considerará mate y a medida que la dispersión sea más uniforme y de baja intensidad, se considerará más mate.

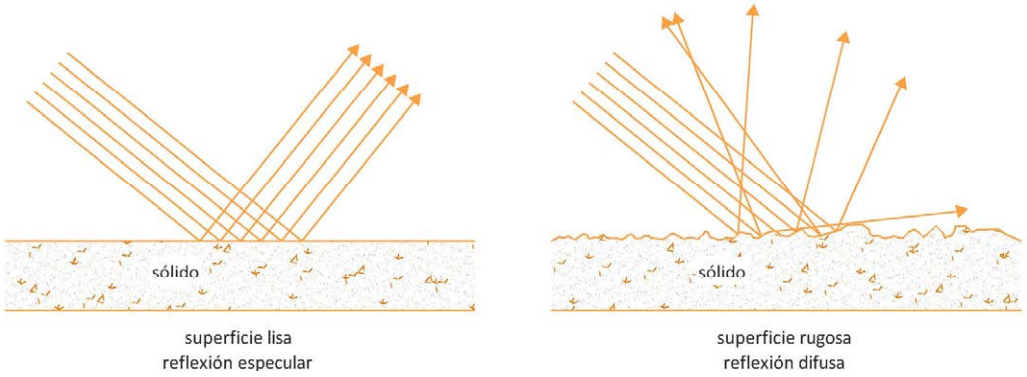


Imagen 8.7 –Reflexión de la luz sobre las distintas superficies.

La percepción del brillo varía según el ángulo visual de observación, por lo que las superficies mates pueden ofrecer un aspecto más brillante si se observan bajo una luz lateral y con un ángulo de visión, ya que la reflexión es mayor y la intensidad de difusión menor.

Para determinar la luz reflejada, se deberá considerar unos parámetros de partida como: luz normalizada incidente, ángulo de incidencia, características de la superficie (planeidad, rugosidad, opacidad, etc.), intensidad de la luz reflejada, ángulo de reflexión de la luz. Para recubrimientos translúcidos el brillo del sustrato podría influir en la medición. Tanto la temperatura como la humedad extrema pueden provocar errores en la medición debido a la posible condensación, tanto en el equipo de medida como en la probeta.

Los índices de brillo se determinan en base a un patrón de referencia con un índice de refracción específico (Malacara, 1989; Hetch, 2000).

8.4.1 Objetivo del ensayo de brillo

- Determinar comparativamente en el tiempo, la evolución de la reflexión especular de las muestras de vidrio recubiertas con las distintas pinturas, sometidas a ensayos de envejecimiento.
- Tratamiento de datos y extracción de parámetros de comportamiento.

8.4.2 Procedimiento del ensayo de brillo

Para este ensayo se han seguido las indicaciones de la UNE EN ISO 2813:2015, utilizando un espectrofotómetro tipo CM-2300D de la marca Konica Minolta.

Se tendrá especial cuidado con la limpieza de la superficie, ya que las marcas dactilares, el polvo y otros contaminantes provocan cambios en los índices de brillo obtenidos, por lo que los datos podrían resultar imprecisos. Las muestras expuestas a envejecimiento natural, en las que la presencia de polvo del ambiente se hace inevitable, se procederá a una limpieza ligera de la superficie para no dañarla, eliminando, en lo posible, el polvo. Antes de la toma de datos se procederá al calibrado del equipo. Debido a que algunas muestras presentan imperfecciones por los ensayos a las que han sido sometidas, habrá que modificar la geometría de la medición, lo que incide en los límites de repetibilidad y reproducibilidad, que serán menores.

Se procede a tomar las medidas en tres puntos representativos de la muestra, fijando la posición de la medición para determinar con posterioridad su evolución. Si la variación obtenida en la media de las tres medidas es inferior a 5 UB, se anota el valor medio como correcto, redondeando a un número entero. En caso contrario, se realizará la media de un mayor número de medidas.

8.5 ENSAYO DE CONDUCTIVIDAD ELÉCTRICA

Por su propia naturaleza las pinturas son intrínsecamente no conductoras, pero existen en el mercado pinturas que han conseguido mejorar su conductividad eléctrica mediante el refuerzo nanotecnológico, con la adición de cargas como: grafito (Azim et ál., 2006), MWCNT (Gutiérrez-Somavilla et ál., 2014) y CNTs (Morales et ál., 2015). Pudiendo emplearse para aplicaciones antiestáticas y de apantallamiento electromagnético.

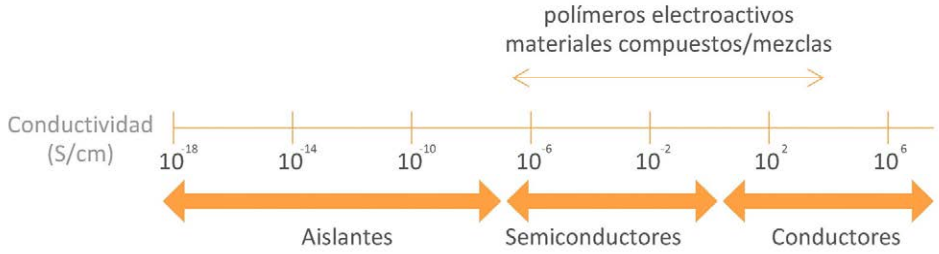


Gráfico 8.8–Rangos de conductividad eléctrica para los polímeros compuestos electroactivos mediante el refuerzo nanotecnológico. Fuente: Kaur et ál., 2015.

El ensayo determina la conductividad eléctrica y la resistencia eléctrica de los materiales de recubrimiento. Según la norma UNE-EN ISO 15091:2012 la conductividad se determina para pinturas y barnices base agua y la resistencia se mide generalmente para las pinturas y barnices con base disolvente. Además, esta norma es de aplicación a los productos que tienen una conductividad menor a 5 μS/cm, que corresponde a una resistividad superior a 200 kΩcm.

Para el desarrollo del ensayo se hacen las siguientes consideraciones de términos:

Ley de Ohm $$\mathbf{R = (\Delta V/I)} \quad (8.8)$$

resistividad $$\boldsymbol{\rho = R\cdot(A/L)} \quad (8.9)$$

conductividad $$\boldsymbol{\sigma = (1/\rho)} \quad (8.10)$$

R - resistencia eléctrica (Ω)

ΔV - diferencia de potencial (V)

I - intensidad eléctrica (A)

ρ - resistividad (Ωm)

A - área de la sección transversal (m^2)

L - longitud de recorrido (m)

σ - conductividad ($\Omega^{-1}\ m^{-1}$)

8.5.1 Objetivo del ensayo de conductividad eléctrica

- Determinar la conductividad eléctrica de las muestras sin refuerzo y su evolución en las medidas de conductividad para los distintos tipos de dopado.
- Estudio del rango de conductividad obtenido en cada una de ellas y las posibilidades que estas presentan.

8.5.2 Procedimiento del ensayo de conductividad eléctrica

Se sometieron las muestras de todas las pinturas, con los distintos porcentajes de GO y rGO, al polímetro portátil LCR Agilent modelo U1733C.

Se procedió a colocar dos pequeñas esponjas humedecidas en los extremos de las muestras, sobre las que se colocaron rejillas metálicas, sujetas al vidrio mediante presión con dos pinzas y conectadas al polímetro a temperatura ambiente.

El ensayo para la determinación de la conductividad eléctrica de las pinturas se realizó mediante la cuantificación de la resistencia entre dos puntos con ayuda del polímetro.

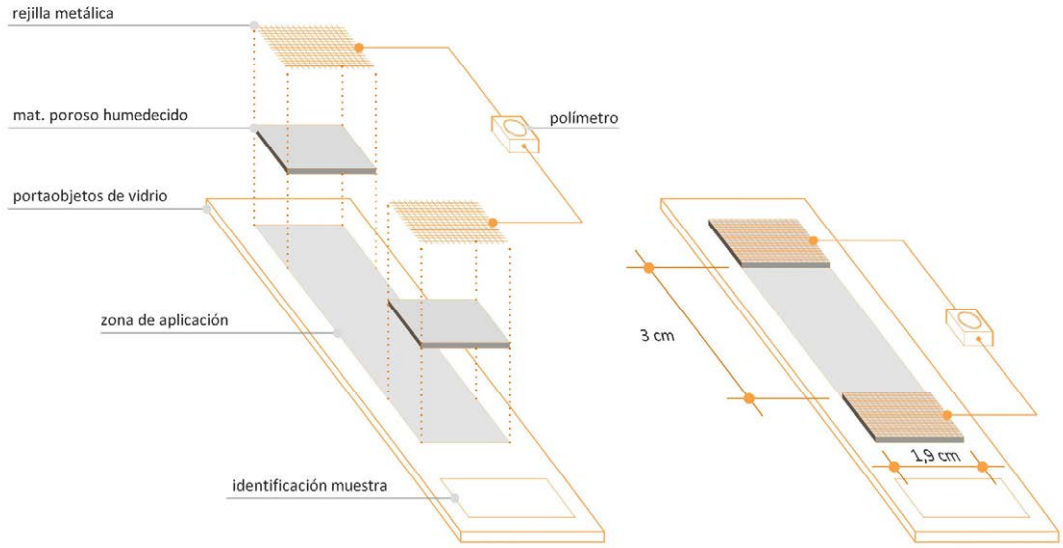


Imagen 8.8 –Esquema del proceso de medición de las muestras.

8.6 ENSAYO DE TINCIÓN FOTOCATALÍTICA

El ensayo de tinción fotocatalítico se basa en el uso de una tinta que al aplicarla sobre una superficie fotocatalizadora, cambia de color rápidamente de forma irreversible por la acción de la luz ultravioleta, siendo la velocidad de este cambio directamente proporcional a su actividad fotocatalizadora. Las posibilidades que ofrece la acción fotocatalítica de los semiconductores SPC (*semiconductor photocatalyst*), ha suscitado numerosas investigaciones con el objetivo de aplicarlo a la purificación del agua, del aire y de las superficies. El proceso de actuación básico es el siguiente:

$$\text{contaminante orgánico} + O_2 \xrightarrow[\text{semiconductor}]{h\nu > E_{bg}} \text{mineralización del contaminante}$$

donde E_{bg} es la energía del ancho de banda del semiconductor.

Como resultado de esta investigación se han creado productos comerciales, como la deposición química por vapor de TiO_2 y la aplicación de ácido esteárico[165], pero son caros y/o de difícil aplicación. El método más sencillo para este fin, es incorporar un tinte en la superficie de la muestra sobre la que se quiere ensayar y controlar la mineralización foto-activación del sistema (colorante/superficie de la muestra), mediante el blanqueo o decoloración del colorante.

Para este ensayo se ha aplicado una disolución de resazurina (Rz)[166], cuyo aspecto es de color azul, pero que cambia de color hacia el rosa en presencia de irradiación UVA, siempre que la superficie de la muestra tenga una actividad fotocatalítica, a un ritmo acorde a dicha actividad. El mecanismo de activación no es foto-oxidativo, sino foto-reductor, cambiando la estructura química del colorante resazurina (Rz) a su forma reducida de resorufina (Rf) (Mills et ál., 2005).

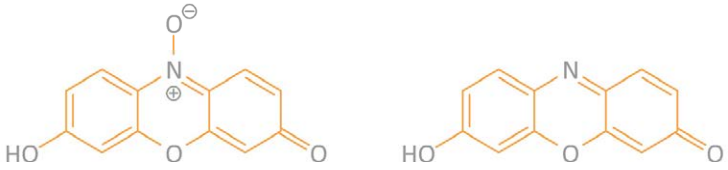


Imagen 8.9 –Representación esquemática de la resazurina y de la resorufina.

[165] Es el ácido graso más común que se encuentra en grasas vegetales y animales; sólido incoloro parecido a la cera, insoluble en agua, aunque soluble en alcohol, éter y cloroformo ($CH_3(CH_2)_{16}COOH$) (Lewis, 2009).

[166] La disolución comprende 3 g de una solución acuosa al 1,5% en peso de hidroxietilcelulosa (HEC), 0,3 g de glicerina y 4 mg del colorante redox, resazurina (Rz).

8.6.1 Objetivo del ensayo de tinción fotocatalítica

Este es un ensayo de testeo, que permitirá continuar avanzar con la investigación de forma directa o tener que recurrir a alternativas en función de los resultados. El principal objetivo es determinar qué muestras tienen propiedades fotocatalíticas en su superficie, sin reforzar con partículas de TiO_2. Esta propiedad va a favorecer la limpieza de la atmósfera circundante a la superficie.

8.6.2 Procedimiento del ensayo de tinción fotocatalítica

Se ha empleado un tinte RZx de la marca Inkintelligent, cuya composición es resazurina, para determinar la posible reacción fotocatalítica de las muestras.

Imagen 8.10 –Rotuladores fotocatalíticos de la marca inkintelligent, empleados en la experimentación.

Se procedió a su aplicación sobre las distintas muestras para inmediatamente después introducirlas en una cámara de luz UV. Aplicándose, como en el caso del ensayo en cámara de luz UV, una intensidad de luz emitida (I = 10 W/m^2) controlada por un fotoradiómetro tipo HD 2102.1 Delta OHM.

La iluminación empleada ha sido mediante una lámpara fluorescente Philips TL-D 15w Actinic BL.

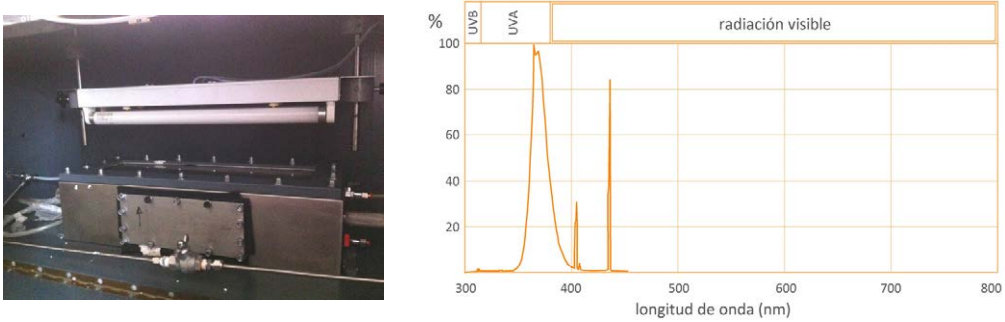


Imagen 8.11 –Cámara de luz UV del IETcc y espectro de emisión de la lámpara Actinic BL. Fuente: Philips, 2016.

8.7 ENSAYO DE ÁNGULO DE CONTACTO

Cuando una gota de un líquido colocado sobre una superficie sólida no se propaga, asume una forma que parece ser constante y presenta un ángulo θ, dicho ángulo es lo que se conoce como ángulo de contacto, encontrándose en la región donde las tres interfases intersectan y donde se dan las interacciones particulares γ_{SV}, γ_{SL} y γ_{LV}.

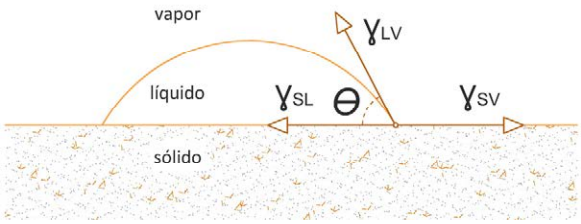


Imagen 8.12 –Representación esquemática de una gota líquida reposando en equilibrio sobre una superficie sólida en una atmósfera de vapor. Ángulo de contacto y tensiones en el punto triple.

La ecuación de Young relaciona dicho ángulo de contacto con las tensiones interfaciales del sistema de mojado, creando un sistema en equilibrio y se expresa como:

$$\gamma_{SV} = \gamma_{SL} + \gamma_{LV} \cdot \cos \theta \qquad (8.11)$$

La ecuación de Young es una ecuación válida exclusivamente para superficies ideales, que por definición, son superficies lisas, homogéneas, no porosas (impermeables), rígidas (indeformables) y químicamente inertes.

Cuando el ángulo de contacto decrece, el cos θ aumenta por un incremento de la humectación. Una mojabilidad completa implica un ángulo de contacto igual 0°, pero en la ecuación θ = 0° puede llevar a conclusiones incorrectas. Es mejor visualizar que cuando θ se aproxima a cero la mojabilidad está en el límite máximo.

El ángulo de contacto determina el trabajo de adhesión (por unidad de área), que se define como el trabajo necesario para separar dos fases A y B en presencia de una tercera C. Al separar las dos fases, estamos creando dos nuevas interfases AC y BC y eliminando la interfaz AB de manera que el balance energético por unidad de área del proceso pueda expresarse como:

$$W_{adh} = \gamma_{AC} + \gamma_{BC} - \gamma_{AB} \qquad (8.12)$$

Para nuestro sistema de mojado el trabajo de adhesión se define como el trabajo necesario para separar la fase líquida de la fase sólida por lo que en este caso la ecuación (8.11) puede expresarse como:

$$W_{adh} = \gamma_{SV} + \gamma_{LV} - \gamma_{SL} \quad (8.13)$$

y combinando las ecuaciones se obtiene la ecuación de Young-Dupré:

$$W_{adh} = \gamma_{LV} (\cos \theta + 1) \quad (8.14)$$

Este es el trabajo de adhesión por unidad de superficie necesario para separar el líquido de tensión superficial γ_{LV}, de una superficie sólida ideal de ángulo de Young θ. Para valores positivos de W_{adh} la superficie tiene carácter higrófila y para valores negativos higrófoba. Esta expresión solamente es válida para superficies ideales. Lo que se puede observar en la ecuación anterior, es que en todo sistema donde se tenga un líquido en contacto con un sólido en el seno de un fluido, es necesario realizar un trabajo para separar ambas fases, independientemente del ángulo de contacto característico de dicho sistema (salvo para θ = 180°) (Kissa, 1999).

8.7.1 Objetivo del ensayo de ángulo de contacto

Se estudia con este ensayo el comportamiento hidrofílico/hidrofóbico de las superficies de las pinturas ante el agua de lluvia y determinar su mojabilidad, comparando unas muestras con otras en las mismas condiciones de partida, sin tener en cuenta la histéresis del ángulo de contacto[167], que depende de varios factores como:

- tamaño de la gota
- humedad de la superfie
- tipo de sustrato
- rugosidad del sustrato
- verticalidad del paramento
- partículas existentes en la gota

afectando a la pérdida de energía que se produce mientras el líquido avanza sobre la superficie y qué diferencias se generan entre el ángulo de avance y el de retroceso de la gota en movimiento.

Para poder alcanzar este objetivo se realizan los siguientes procedimientos:

- Medida del ángulo de contacto de las distintas muestras
- Determinación de la adherencia de las distintas muestras al sustrato

[167] La histéresis depende de cómo el líquido avanza sobre una superficie y se obtiene por la diferencia entre el ángulo de avance y el de retroceso de una gota en movimiento.

8.7.2 Procedimiento del ensayo de ángulo de contacto

Para el ensayo de ángulo de contacto se utilizó el método de la gota sésil (*sessile drop technique*), según el cual se deposita, mediante una micropipeta, un volumen de agua de entre 3-6 μl de calidad Milli-Q[168] y de la que se conoce su tensión superficial. Una vez la gota de líquido se estabiliza, se procede a la medición del ángulo de contacto θ.

La medición se realiza, con ayuda de un equipo Hydro-Vue Soft Lens Analyzer modelo 1100, en un corto espacio de tiempo para no prolongar la medición más de lo necesario. Durante la medida del ángulo de contacto de la gota no se aprecia un cambio en el tamaño de la misma, pero esto no significa que el ángulo permanezca constante con el tiempo, ya que en ese tiempo la gota interacciona con la superficie de contacto y con el aire que la envuelve, de diferentes formas (Fdez. Merino, 2013):

Evaporación de la superficie

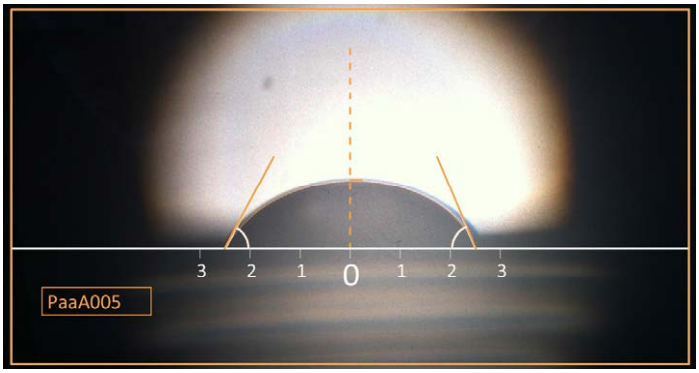
Migración de partículas de la fase sólida a la líquida

Migración de partículas disueltas del interior de la gota a la superficie

Reacciones químicas sólido-líquido

Disolución del sólido por el líquido

Como valor de γ_{LV} se ha tomado 72,50 mN/m. Se han obtenido los datos medios de tres gotas sobre cada muestra, determinando con ello, la media y la desviación estándar.



muestra	fecha	hora	θ (izda.)	θ (dcha.)	media	desv.	altura mm	ancho mm	área mm^2	volumen mm^3	W_{adh} mN/m
PaaA	13/05/16	16:35:05	62°	67°	64,5°	2,5°	1,36	5,00	4,92	14,66	103,71

Imagen 8.13 –Imagen izda. equipo de medición del ángulo de contacto. Imagen dcha. de la gota sésil de la muestra PaaA (pintura acrílica al agua con 0,5% en peso de GO) y los datos obtenidos.

[168] Ver apdo. 7.2.1.

8.8 ENSAYO DE CORTE POR ENREJADO

Este procedimiento de carácter destructivo describe, según la norma UNE-EN ISO 2409:2013, un método de ensayo que evalua la resistencia ofrecida por los recubrimientos, al ser separados del sustrato al que están adheridos mediante una serie de cortes en cuadrícula. Los recubrimientos se clasifican en seis categorías.

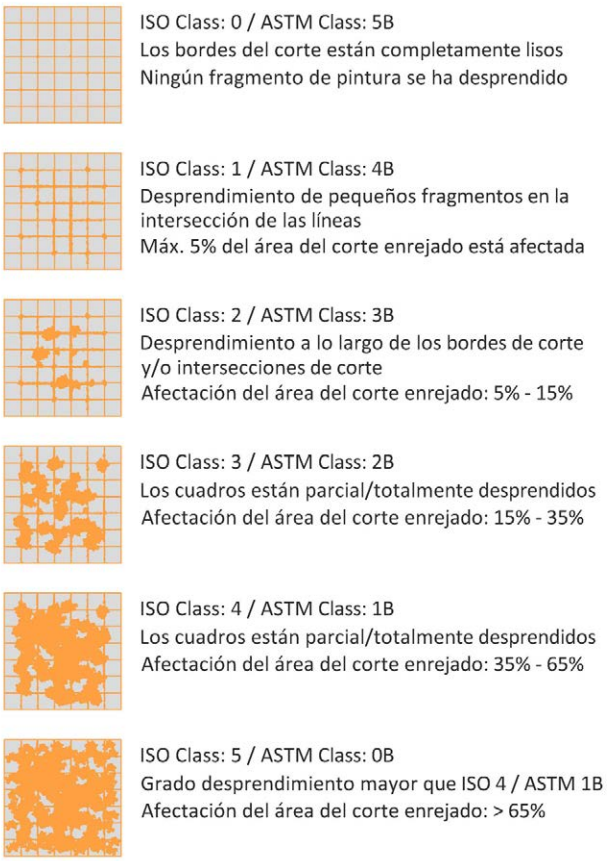


Imagen 8.14–Representación de los distintos grados de desprendimiento para la norma ISO y para la ASTM.

Este ensayo no es adecuado para recubrimientos con espesores superiores a 250 μm, ni para recubrimientos texturados. El espaciado entre las intersecciones depende del espesor del recubrimiento y del tipo de sustrato, según indica la norma:

hasta 60 µm	espaciado de 1 mm, para sustratos duros
hasta 60 µm	espaciado de 2 mm, para sustratos blandos
de 61 µm a 120 µm	espaciado de 2 mm, tanto para sustratos duros como blandos
de 121 µm a 250 µm	espaciado de 3 mm, tanto para sustratos duros como blandos

8.8.1 Objetivo del ensayo de corte por enrejado

- Fijar las condiciones de inspección y metodología para la evaluación del *grado de adherencia en las pinturas.*

- Determinar específicamente el grado de adherencia de cada una de las pinturas, al ser separadas del sustrato de vidrio.

- Determinar el efecto del dopante sobre el comportamiento de las muestras sin refuerzo, análisis comparativo.

8.8.2 Procedimiento seguido en el ensayo de corte por enrejado

La hoja de corte debe realizar una hendidura en forma de V a través del espesor total del recubrimiento y que los bordes cortantes estén en buen estado. Las probetas deben ser planas y no presentar ninguna deformación, con dimensiones adecuadas para permitir realizar el ensayo en tres puntos diferentes, separados entre sí y el borde de la probeta, en al menos 5 mm. Al ser las probetas de vidrio, cumplen con el espesor mínimo de 0,25 mm, con una separación entre cuchillas de 2 mm.

La muestra debe estar completamentes seca, para ello se ha dejado en una cámara durante 45 días a una temperatura de 23 ± 2°C y a una humedad relativa de 50 ± 5°%, en condiciones de laboratorio.

Para la realización del ensayo se procede a situar las cuchillas an un plano perpendicular a la probeta y realizar un corte continuo y firme con la herramienta multicuchilla de seis hojas, en un área libre de defectos, posteriormenete se realiza otro corte en dirección normal al anterior, obteniendo un enrejado sobre la muestra, sobresaliendo entre 1 y 2 mm para conseguir puntos de intersección bien definidos. La cuchilla de corte empleada ha sido la multihoja manual de paso de 2 mm y de 6 cortes (espesor 61-120 µm), de la marca *Neurtek instruments*.

Tras el ensayo, se procede a estudiar las alteraciones visibles o medibles del recubrimiento de pintura. Se determina, con ello, la capacidad del recubrimiento para absorber la elongación generada por el movimiento de los bordes de la fisura y la adherencia al sustrato. En este ensayo los puntos de fisuración nominal van a encontrarse en el encuentro perpendicular de los cortes producidos por las cuchillas.

8.9 ENSAYO DUREZA MEDIANTE EL ENSAYO DEL LÁPIZ

Este ensayo sirve para establecer la dureza superficial y la adherencia al sustrato de las pinturas, para obtener estos valores se utiliza la norma UNE-EN ISO 15184:2012 que regula un método para la determinación de la dureza de la película mediante el deslizamiento de lápices de durezas conocidas sobre la película. Este método es rápido y de fácil aplicación, pero no es adecuado para comparar las durezas del lápiz en diferentes recubrimientos, pero sí permite realizar clasificaciones relativas de una serie de probetas recubiertas que presenten diferencias en el comportamiento ante la dureza del lápiz. Solamente se puede aplicar este método en superficies lisas.

Imagen 8.15–Fotografía de las muestras a ensayar y de los lápices empleados.

8.9.1 Objetivo del ensayo de dureza de películas por lápiz

- Establecer un método comparativo de la adherencia de las distintas muestras, mediante:.
  - descripción y análisis de procedimientos, para la interpretación de los datos obtenidos en el ensayo.
  - determinación de la influencia del dopado en las mismas.
- Establecer un juicio cualitativo de cada una de las muestras y una previsión de su evolución en el tiempo.

8.9.2 Procedimiento seguido en el ensayo de dureza de películas por lápiz

La mina de un lápiz, con una punta de geometría definida, se hace pasar sobre el recubrimiento del sustrato con una inclinación de 45°, ejerciendo una presión de 7,5 ±0,1 N.

La dureza de dicha mina se incrementa hasta que la superficie del recubrimiento se vea afectada por la mina, deteminando, con ello, su dureza.

Para poder ejercer la misma fuerza en todas las muestras, se emplea un equipo metálico con ruedas, donde se alberga el lápiz, deslizándose sobre la superficie a ensayar.

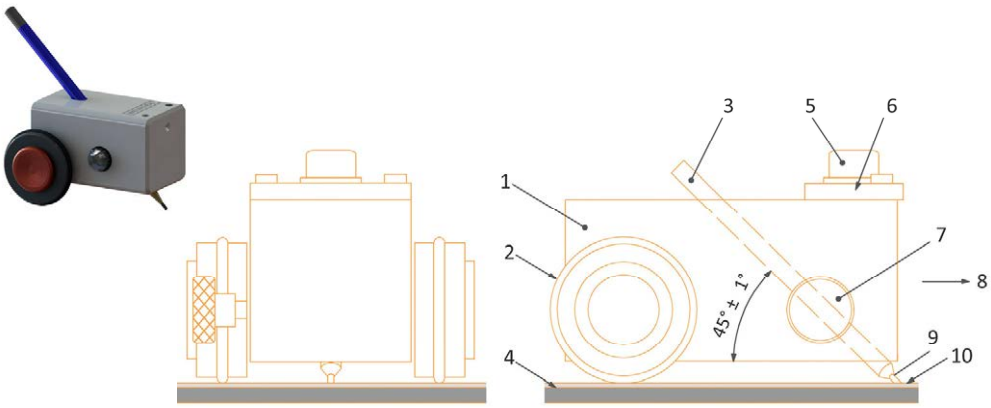


Imagen 8.16–Fotografía del durómetro de lápices y el esquema de la norma con sus partes. 1.- bloque del durómetro; 2.- rueda de goma; 3.- lápiz; 4.- sustrato; 5.- nivel; 6.- peso móvil; 7.- pinza; 8.- dirección de deslizamiento; 9.- mina de lápiz; 10.- película de pintura. Fuente: UNE-EN ISO 15184:2012 y Neurtek, 2016.

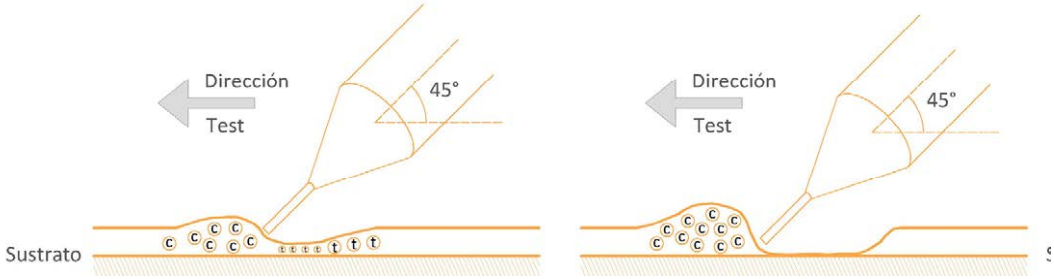


Imagen 8.17–Representación esquemática de la acción de la punta de lápiz en la superficie de las pinturas, sin verse alteradas (izda.) o rompiéndose (dcha.). Se provoca una presión y un estirado de la superficie simultáneo, llegando a un punto crítico donde se produce el arrastre de la capa de pintura.

8.10 CONCLUSIONES DE LOS ENSAYOS REALIZADOS

8.10.1 Ensayos

Se han seleccionado una serie de ensayos que se consideraban los más adecuados para determinar la evolución del comportamiento de las pinturas exteriores para edificios y poder dictaminar qué propiedades se mejoran, partiendo de las consideraciones que se habían establecido en la preselección de los materiales:

- Pinturas para exteriores cuyos aglutinantes fueran compatibles con el grafeno.
- Variantes del grafeno más adecuados para la experimentación.
- Color blanco de las pinturas para determinar, de forma más evidente, la variación cromática sufrida.
- Sustrato de vidrio al borosilicato, de naturaleza inerte, para no aportar más variantes a la experimentación.

Estos condicionantes previos han determinado los ensayos a realizar, con los que se han evaluado: propiedades de durabilidad ante la luz UV, humedad, temperatura y agentes atmosféricos; colorimetría; brillo; conductividad eléctrica; fotocatálisis; adherencia e hidrofilicidad.

Existen otros ensayos para pinturas, que no se han desarrollado en esta tesis por dos motivos.

El primero, porque algunos de estos ensayos están pensados para pinturas que tienen como objetivo un uso distinto al de su aplicación en fachadas exteriores para edificios, alejadas, por tanto, de la envolvente arquitectónica exterior que es la que se estudia en esta tesis.

El segundo de los motivos, es que pese a ser ensayos desarrollados para pinturas exteriores y cumplir con encontarse dentro del objeto de la tesis, los parámetros propuestos en la preselección de materiales, los hacen incompatibles con su estudio. De esta manera se tiene el ensayo de resistencia a la corrosión de elementos metálicos, el de saponificación del sustrato, el de resistencia al impacto o el de plegado, que no tiene sentido desarrollarse por utilizar un sustrato que lo hace incompatible con el desarrollo de estos ensayos, aunque sí se estudian sus posibilidades en el capítulo 12 de nuevas líneas de investigación.

8.10.2 Homogeneización

En el desarrollo de los ensayos realizados se han desechado una serie de pinturas que por su incompatibilidad con el proceso de homogeneización no se han estudiado: pintura acrílica con disolvente (Pad), pintura alquídica al agua (PAa) y pintura a la cal con disolvente (PCd). Lo que ha supuesto su eliminación en los primeros estadios de la investigación, reduciéndose el número de pinturas a ensayar a nueve.

8.10.3 Resultados

Los resultados de los ensayos y su análisis, se examina en el capítulo 9 de esta tesis.

8.11 REFERENCIAS

8.1 – AGLAN, H., CALHOUN, M., ALLIE, L. Effect of UV and hygrothermal aging on the mechanical performance of polyurethane elastomers. *Journal of applied polymer science*, 2008, vol. 108, nº 1, p. 558-564.

8.2 - AZIM, S.S., SATEESH, A., RAMU, K.K., et al. Studies on graphite based conductive paint coatings. *Progress in Organic Coatings*, 2006, vol. 55, nº 1, p. 1-4.

8.3 - BENTLEY, J., TURNER, G.P.A. Introduction to paint chemistry. *Chapman and Hall*, 1999.

8.4 - BLAKEY, R.R. Evaluation of paint durability-natural and accelerated. *Progress in Organic Coatings*, 1985, vol. 13, nº 5, p. 279-296.

8.5 - COATSINDUSTRIAL. Color por números. *Coats*, 2016

<http://www.coatsindustrial.com/es/information-hub/apparel-expertise/colour-by-numbers> [consultado: 30 de mayo 2016].

8.6 - COLOMBINI, M.P., MODUGNO, F., FUOCO, R., et al. A GC-MS study on the deterioration of lipidic paint binders. *Microchemical Journal*, 2002, vol. 73, nº 1, p. 175-185.

8.7 - CULTRONE, G., CAZALLA, O., RODRÍGUEZ-NAVARRO, C., et ál. 6. Técnicas no destructivas aplicadas a la conservación del patrimonio arquitectónico. Colorimetría*. Revista ph,* 2005, nº 53 Especia.

8.8 - CUSTÓDIO, J.E.P., EUSÉBIO, M.I. Waterborne acrylic varnishes durability on wood surfaces for exterior exposure. *Progress in organic coatings*, 2006, vol. 56, nº 1, p. 59-67.

8.9 – DELTA OHM. Fotoradiómetros HD2102.1 y HD20102.2. *Delta Ohm*, 2016.

<http://www.deltaohm.com/ver2012/download/HD2102.1.2_es.pdf> [consultado: 23 de febrero 2016].

8.10 – DURGE, R., KSHIRSAGAR, R.V., TAMBE, P. Effect of sonication energy on the yield of graphene nanosheets by liquid phase exfoliation of graphite. *Procedia Engineering*, 2014, vol. 97, p. 1457-1465.

8.11 – EUROPEO, Parlamento. Reglamento (CE) nº 1272/2008 del Parlamento Europeo y del Consejo, de 16 de diciembre de 2008, sobre clasificación, etiquetado y envasado de sustancias y mezclas.

8.12 - FERNÁNDEZ MERINO, M.J. Grafenos preparados por métodos químicos: características y aplicaciones, *Universidad de Oviedo*, 2013.

8.13 - GIARDI, R., PORRO, S., CHIOLERIO, A., et al. Inkjet printed acrylic formulations based on UV-reduced graphene oxide nanocomposites. *Journal of Materials Science*, 2013, vol. 48, nº 3, p. 1249-1255.

8.14 - GUTIÉRREZ SOMAVILLA, G., YEDRA MARTÍNEZ, A., MANTECA MARTÍNEZ, C., Desarrollo de pinturas conductoras mediante la nanotecnología. *Área de Materiales Avanzados y Nanomateriales, Fundación Centro Tecnológico de Componentes, Santander*, 2014.

8.15 - HECHT, E. Óptica. *Addison Wewsley Iberoamericana, Madrid*, 2000.

8.16 - IMHOF, R.E., BIRCH, D.J.S., THORNLEY, F.R., et al. Opto-thermal monitoring of paint degradation. *Journal of Physics D: Applied Physics*, 1985, vol. 18, nº 8, p. L103.

8.17 - KAUR, G., ADHIKARI, R., CASS, P., et al. Electrically conductive polymers and composites for biomedical applications. *RSC Advances*, 2015, vol. 5, nº 47, p. 37553-37567.

8.18 -KISSA, E. Dispersions: characterization, testing, and measurement. *CRC Press*, 1999.

8.19 - LEWIS, R.J. Hawley diccionario de química y productos químicos. *Ediciones Omega*, 2009.

8.20 - LI, D., MÜLLER, M.B., GILJE, S., et al. Processable aqueous dispersions of graphene nanosheets. *Nature nanotechnology,* 2008, vol. 3, nº 2, p. 101-105.

8.21 - MALACARA, D. Óptica básica. *Secretaría de Educación Pública., Fondo de cultura económica de México*, 1989.

8.22 - MARTÍN-GALLEGO, M., VERDEJO, R., LÓPEZ-MANCHADO, M.A., et al. Epoxy-graphene UV-cured nanocomposites. *Polymer,* 2011, vol. 52, nº 21, p. 4664-4669.

8.23 - MILLS, A., WANG, J., LEE, S.K., et al. An intelligence ink for photocatalytic films. *Chemical communications*, 2005, nº 21, p. 2721-2723.

8.24 – MORALES, N.J., AVÉROUS, L., CANDAL, R., et al. Pinturas conductoras a base de poliuretano termoplástico biobased y nanotubos de carbono. *Revista Iberoamericana de Polímeros*, 2015, vol. 16, nº 6, p. 280-287.

8.25 – NEURTEK. Durómetro de lápices PHT. *Neurtek*, 2016.

<http://www.neurtek.com/es/recubrimientos/dureza-en-pinturas-y-recubrimientos/durometro-de-lapices> [consultado 18 de agosto 2016].

8.26 – NURAJE, N., KHAN, S.I., MISAK, H., et al. The Addition of Graphene to Polymer Coatings for Improved Weathering. *ISRN Polymer Science*, 2013, vol. 2013.

8.27 – OSRAM. Osram ultra vitalux 300w 230v e27. *Osram*, 2016.

<http://www.osram.es/osram_es/productos/lamparas/lamparas-especiales/lamparas-ultravioleta/ultra-vitalux/index.jsp?search_result=%2fosram_es%2fsearch%2fadvanced_search.jsp%3faction%3ddosearch%26inp_searchterm_1%3dultra%2bvitalux%26website_name%3dosram_es> [consultado: 26 de julio 2016].

8.28 – PAPPAS, S.P. Weathering of coatings-formulation and evaluation. *Progress in organic coatings*, 1989, vol. 17, nº 2, p. 107-114.

8.29 – PHILIPS. Philips MASTER Actinic BL TL-D 15W/10 Secura. *Ved Group*, 2016. <https://www.vedgroup.net/products/philips-master-actinic-bl-tl-d-15w-10-secura-qty-25-philipsuv> [consultado: 25 de julio 2016].

8.30 – REAL DECRETO 363/1995, de 10 de marzo, por el que se aprueba el Reglamento sobre clasificación, envasado y etiquetado de sustancias peligrosas.

8.31 - REAL DECRETO 255/2003, de 28 de febrero de 2003, por el que se aprueba el Reglamento sobre clasificación, envasado y etiquetado de preparados peligrosos.

8.32 – SAN ANDRÉS, M., CHÉRCOLES, R., DE LA ROJA, J.M., et ál. Factores responsables de la degradación química de los polímeros. Efectos provocados por la radiación lumínica sobre algunos materiales utilizados en Conservación de objetos patrimoniales. Primeros resultados. *Proceedings XI Jornada de Conservación de Arte Contemporáneo (GEIIC), Madrid*, 2010, p. 331-338.

8.33 – UNE-EN ISO. Pinturas y barnices: Materiales de recubrimiento y sistemas de recubrimiento para albañilería exterior y hormigón. Parte 11: Métodos de acondicionamiento antes de ensayo. 1062-11:2002.

8.34 – UNE-EN ISO. Pinturas y barnices: examen y preparación de las muestras para ensayo. 1513:2010.

8.35 – UNE-EN ISO. Pinturas y barnices. Probetas normalizadas para ensayo. 1514: 2004.

8.36 – UNE-EN ISO. Pinturas y barnices. Ensayo de corte por enrejado. 2409: 2013.

8.37 – UNE-EN ISO. Pinturas y barnices. Envejecimiento natural de recubrimientos. Exposición y evaluación. 2810:2004.

8.38 – UNE-EN ISO. Pinturas y barnices. Determinación del brillo especular de películas de pintura no metálicas a 20º, 60º y 85º. 2813: 2015.

8.39 – UNE-EN ISO. Plásticos. Métodos de exposición a fuentes luminosas de laboratorio. Parte 1: Guía general. 4892-1:1999.

8.40 – UNE-EN ISO. Pinturas y barnices. Determinación de la conductividad y resistencia eléctricas. 15091:2012.

8.41 – UNE-EN ISO. Pinturas y barnices. Determinación de la dureza de película mediante el ensayo de lápiz. 15184:2012.

8.42 – WANG, X., BAI, H., SHI, G. Size fractionation of graphene oxide sheets by pH-assisted selective sedimentation. *Journal of the American Chemical Society*, 2011, vol. 133, nº 16, p. 6338-6342.

ANÁLISIS E INTERPRETACIÓN DE LOS RESULTADOS .9

"Comprender las cosas que nos rodean es la mejor preparación para comprender las cosas que hay más allá."

Hypatia

Consideraciones sobre el capítulo

Para el desarrollo de este capítulo se han agrupado los resultados en función de los ensayos realizados y por tipos de pinturas, la correlación entre ellos permite obtener conclusiones claras sobre los objetivos buscados. Se ha estructurado el análisis e interpretación de los resultados, con el propósito de determinar qué objetivos se han conseguido.

Los resultados de los ensayos realizados se agrupan por tipo de ensayo.

ENVEJECIMIENTO

COLORIMÉTRICO

BRILLO

CONDUCTIVIDAD ELÉCTRICA

TINCIÓN FOTOCATALÍTICA

ÁNGULO DE CONTACTO

ADHERENCIA - ENVEJECIMIENTO

ADHERENCIA POR ENREJADO

ADHERENCIA Y DUREZA POR LÁPIZ

9.1 ENSAYOS ENVEJECIMIENTO

9.1.1 Efecto de la luz UV

Como se mencionó en el capítulo anterior, la exposición a la luz UV es de los procesos que más aceleran la degradación de las pinturas, más rápido incluso que la humedad o la acción de los agentes atmosféricos. Afecta tanto a las propiedades físicas de las pinturas: pérdida de brillo, amarilleamiento, formación de ampollas, grietas, etc., como a las propiedades mecánicas: pérdida de resistencia a tracción, fragilidad, cambios en T_g, etc. (Aglan et ál., 2008; Nuraje et ál., 2013). Los fotones absorbidos activan los electrones dentro de la red cristalina y finalmente producen radicales activos en la superficie que provocan la degradación del aglutinante, cambiando irreversiblemente la estructura química de las películas (Blakey, 1985).

Con el ensayo de envejecimiento acelerado, mediante el empleo de una cámara de luz UV, se determinan los procesos de degradación que se han producido durante los tiempos de exposición, por lo que tras la realización del ensayo se procedió a la toma de datos de cada una de las muestras de pintura expuestas a la cámara de luz UV mediante el empleo del espectrofotómetro, determinando los parámetros de referencia (L*, a*, b*, ΔE*, C* y h°), en función del porcentaje de dopado (0,00%; 0,50%; 1,00%).

Se procede a continuación a agrupar por tipos de pinturas los resultados colorimétricos obtenidos en el espectrofotómetro[169] de cada uno de los ensayos de envejecimiento[170].

[169] Los datos reflejados en las tablas siguientes, a partir de los cuales se obtienen la evolución de los gráficos de los parámetros colorimétricos, se consiguen de los valores medios de las muestras tomadas por el espectrofotómetro. Se ha calculado la varianza (S^2), la desviación estándar (S) y el coeficiente de variación de Pearson (C_V), comprobándose que los valores obtenidos son aceptables, al ser baja la dispersión. Se observa como la varianza es prácticamente cero para los parámetros a* y b*, mientras que para L*, donde los valores son mayores, se comprueba como C_V es cercano al cero. Estos resultados estadísticos se recogen en el capítulo 14 de anexos.

[170] Los datos relativos a la exposición a la luz UV se reflejan de la página 239 a la 265.

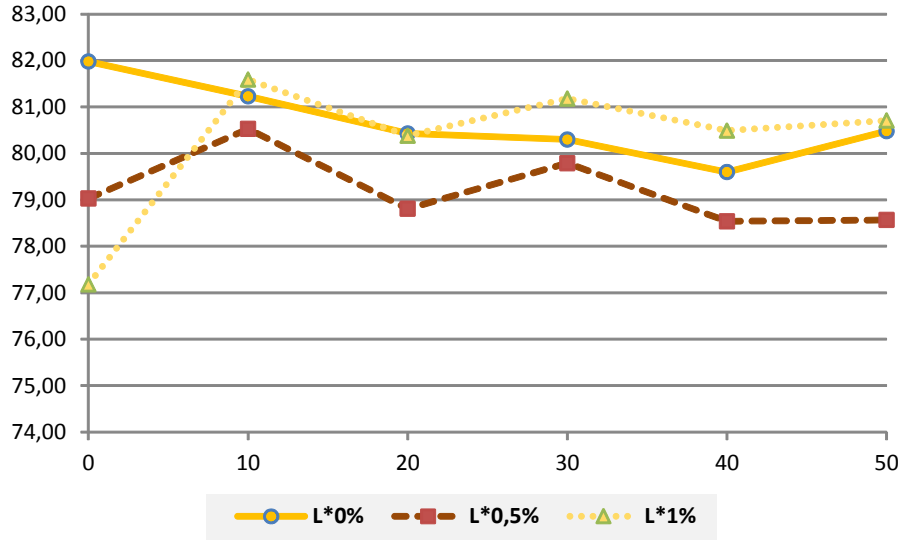
Pintura acrílica al agua — Tanda 001

Exposición cámara UV — Gráficos

Muestra de la tanda 001 sometida a la cámara de luz ultravioleta.

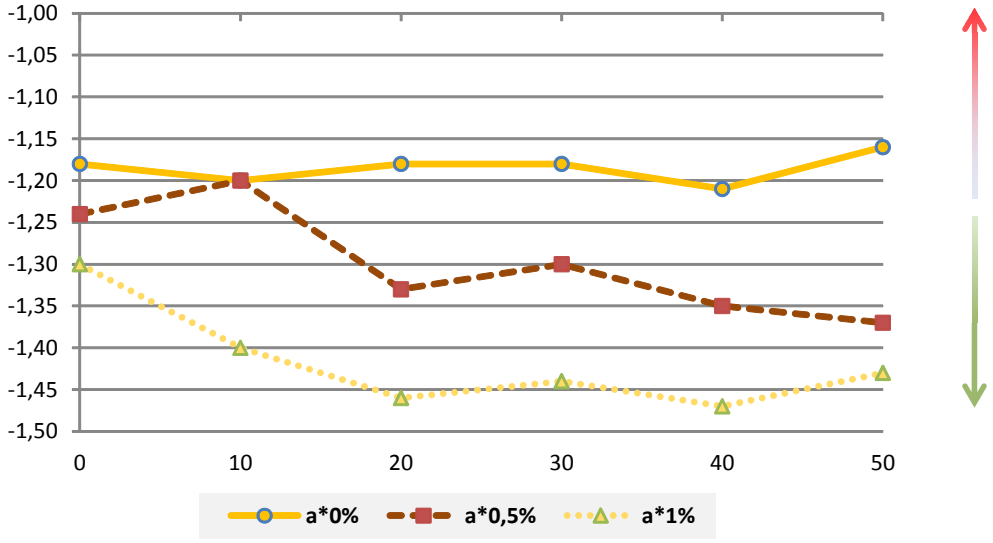
L*	0	10	20	30	40	50	días
L*0%	81,98	81,23	80,43	80,30	79,60	80,48	0,00% GO
L*0,5%	79,03	80,53	78,81	79,79	78,54	78,57	0,50% GO
L*1%	77,18	81,59	80,38	81,18	80,49	80,71	1,00% GO

gráfico Paa001-L* — **Luminosidad**



a*	0	10	20	30	40	50	días
a*0%	-1,18	-1,20	-1,18	-1,18	-1,21	-1,16	0,00% GO
a*0,5%	-1,24	-1,20	-1,33	-1,30	-1,35	-1,37	0,50% GO
a*1%	-1,30	-1,40	-1,46	-1,44	-1,47	-1,43	1,00% GO

gráfico Paa001-a* — **Tendencia rojo/verde**

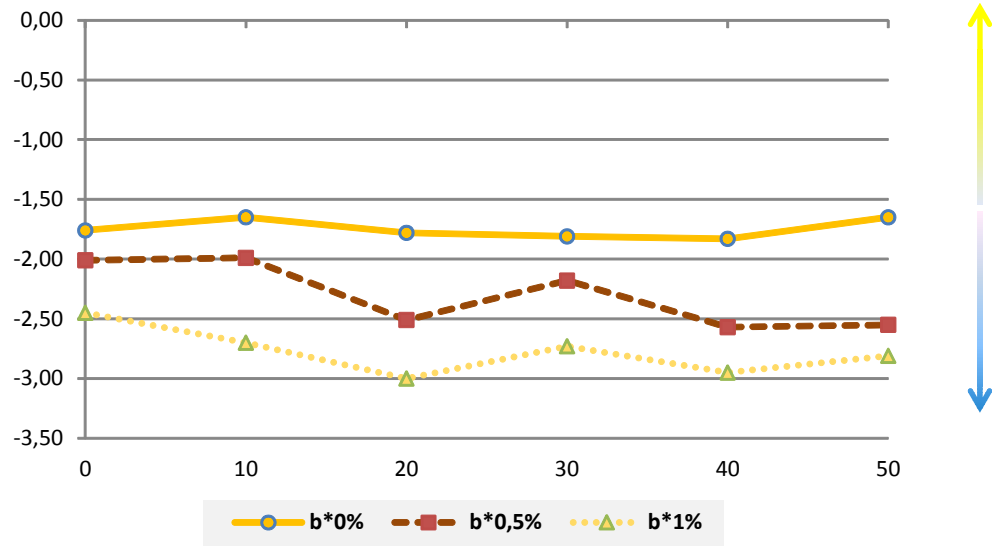


Pintura acrílica al agua sometida a la luz ultravioleta.

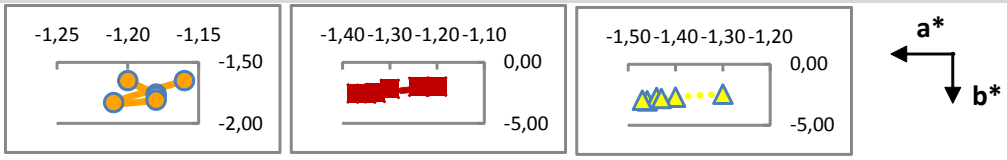
b*	0	10	20	30	40	50	días
b*0%	-1,76	-1,65	-1,78	-1,81	-1,83	-1,65	0,00% GO
b*0,5%	-2,01	-1,99	-2,51	-2,18	-2,57	-2,55	0,50% GO
b*1%	-2,45	-2,70	-3,00	-2,73	-2,95	-2,81	1,00% GO

gráfico Paa001-b*

Tendencia amarillo/azul



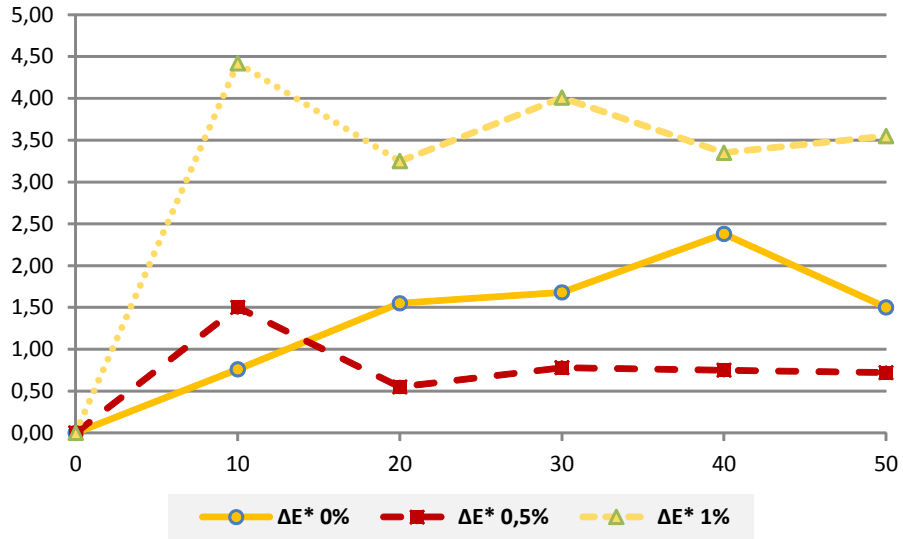
Paa001-0% **Paa001-0,5%** **Paa001-1%** **a*x b***



ΔE*	0	10	20	30	40	50	días
ΔE* 0%	0,00	0,76	1,55	1,68	2,38	1,50	0,00% GO
ΔE* 0,5%	0,00	1,50	0,55	0,78	0,75	0,72	0,50% GO
ΔE* 1%	0,00	4,42	3,25	4,01	3,35	3,55	1,00% GO

gráfico Paa001-ΔE

Diferencia color



Pintura acrílica al agua sometida a la luz ultravioleta.

C*	0	10	20	30	40	50	días
C* 0%	2,12	2,04	2,14	2,16	2,19	2,02	0,00% GO
C* 0,5%	2,36	2,32	2,84	2,54	2,90	2,89	0,50% GO
C* 1%	2,77	3,04	3,34	3,09	3,30	3,15	1,00% GO

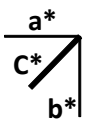
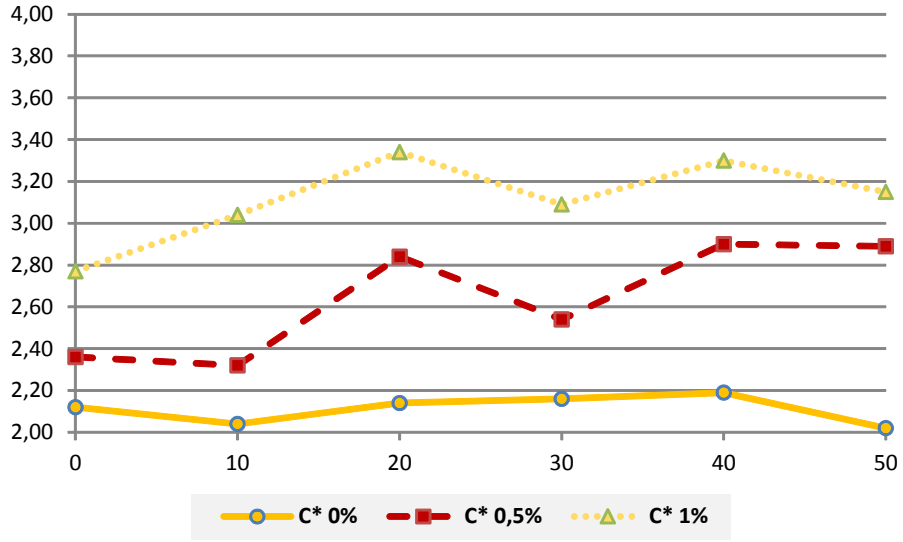
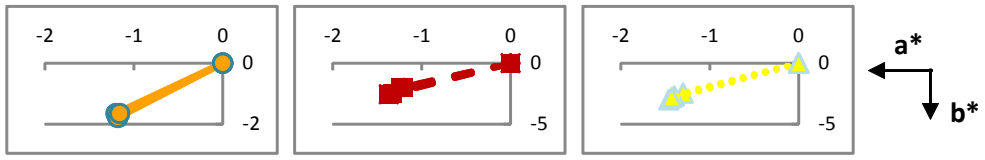


gráfico Paa001-C* **Croma (saturación)**

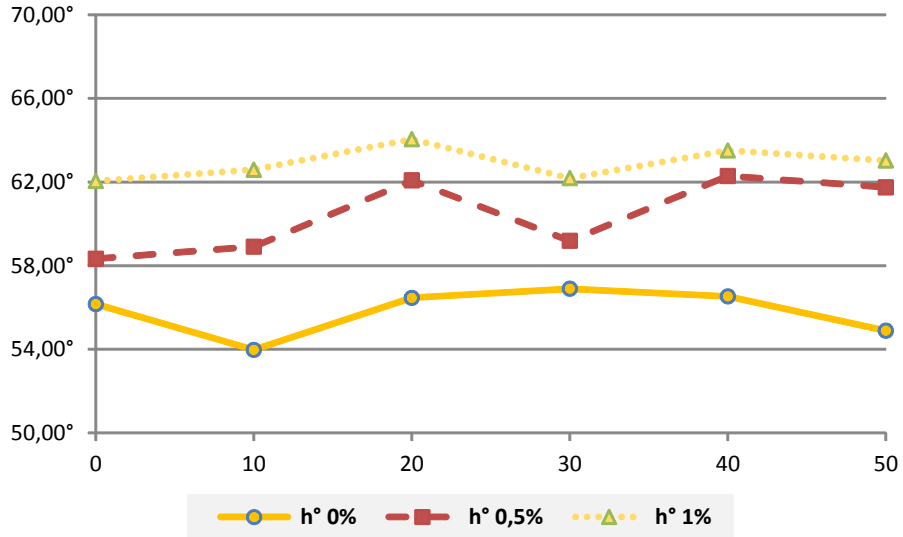


Paa001-0% **Paa001-0,5%** **Paa001-1%** **a*x b***



h°	0	10	20	30	40	50	días
h° 0%	56,16°	53,97°	56,46°	56,90°	56,53°	54,89°	0,00% GO
h° 0,5%	58,33°	58,91°	62,08°	59,19°	62,29°	61,75°	0,50% GO
h° 1%	62,05°	62,59°	64,05°	62,19°	63,51°	63,03°	1,00% GO

gráfico Paa001-h° **Tono angular (Δh°=matiz)**



Pintura Alquídica con disolvente — Tanda 001

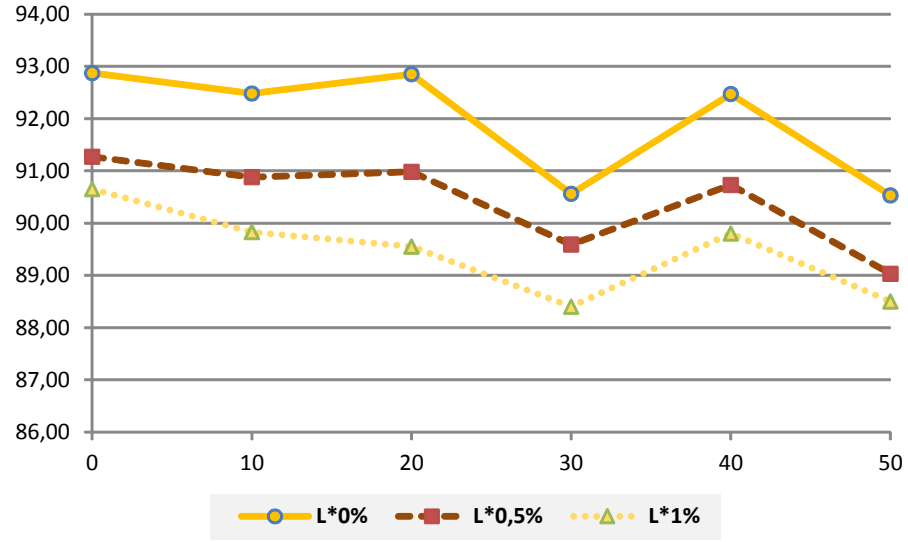
Exposición cámara UV — Gráficos

Muestra de la tanda 001 sometida a la cámara de luz ultravioleta.

L*	0	10	20	30	40	50	días
L*0%	92,87	92,48	92,85	90,56	92,47	90,53	0,00% rGO
L*0,5%	91,27	90,88	90,98	89,59	90,73	89,03	0,50% rGO
L*1%	90,65	89,83	89,55	88,40	89,80	88,50	1,00% rGO

gráfico PAd001-L*

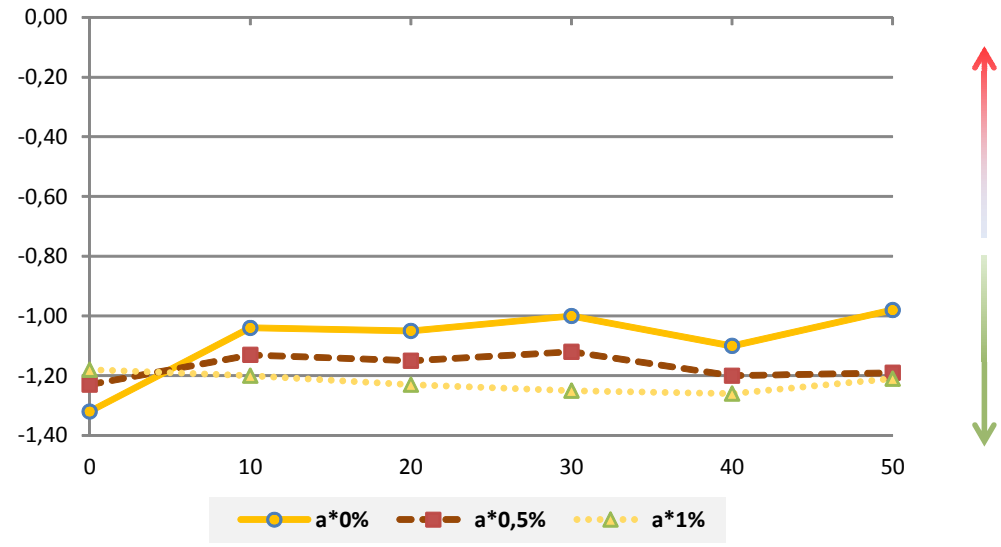
Luminosidad



a*	0	10	20	30	40	50	días
a*0%	-1,32	-1,04	-1,05	-1,00	-1,10	-0,98	0,00% rGO
a*0,5%	-1,23	-1,13	-1,15	-1,12	-1,20	-1,19	0,50% rGO
a*1%	-1,18	-1,20	-1,23	-1,25	-1,26	-1,21	1,00% rGO

gráfico PAd001-a*

Tendencia rojo/verde

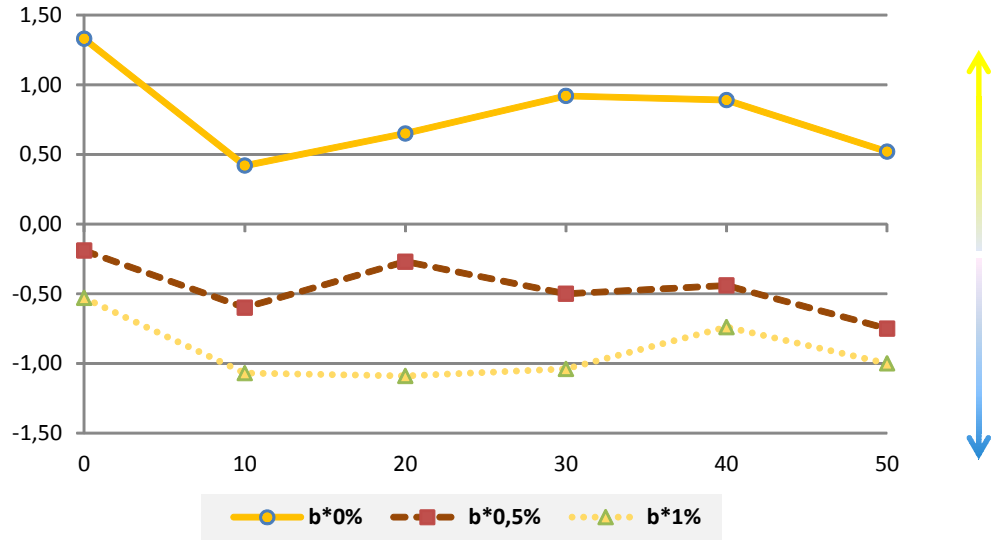


Pintura alquídica con disolvente orgánico sometida a la luz ultravioleta.

b*	0	10	20	30	40	50	días
b*0%	1,33	0,42	0,65	0,92	0,89	0,52	0,00% rGO
b*0,5%	-0,19	-0,60	-0,27	-0,50	-0,44	-0,75	0,50% rGO
b*1%	-0,53	-1,07	-1,09	-1,04	-0,74	-1,00	1,00% rGO

gráfico PAd001-b*

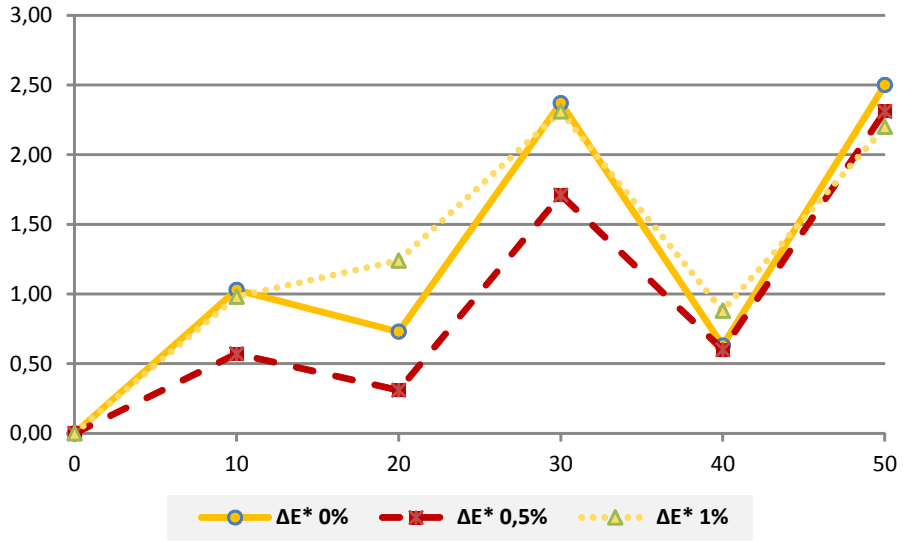
Tendencia amarillo/azul



ΔE*	0	10	20	30	40	50	días
ΔE* 0%	0,00	1,03	0,73	2,37	0,63	2,50	0,00% rGO
ΔE* 0,5%	0,00	0,57	0,31	1,71	0,60	2,31	0,50% rGO
ΔE* 1%	0,00	0,98	1,24	2,31	0,88	2,20	1,00% rGO

gráfico PAd001-ΔE

Diferencia color



Pintura alquídica con disolvente orgánico sometida a la luz ultravioleta.

C*	0	10	20	30	40	50	días
C* 0%	1,87	1,12	1,23	1,36	1,41	1,11	0,00% rGO
C* 0,5%	1,24	1,28	1,18	1,23	1,28	1,41	0,50% rGO
C* 1%	1,29	1,61	1,64	1,63	1,46	1,57	1,00% rGO

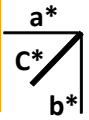
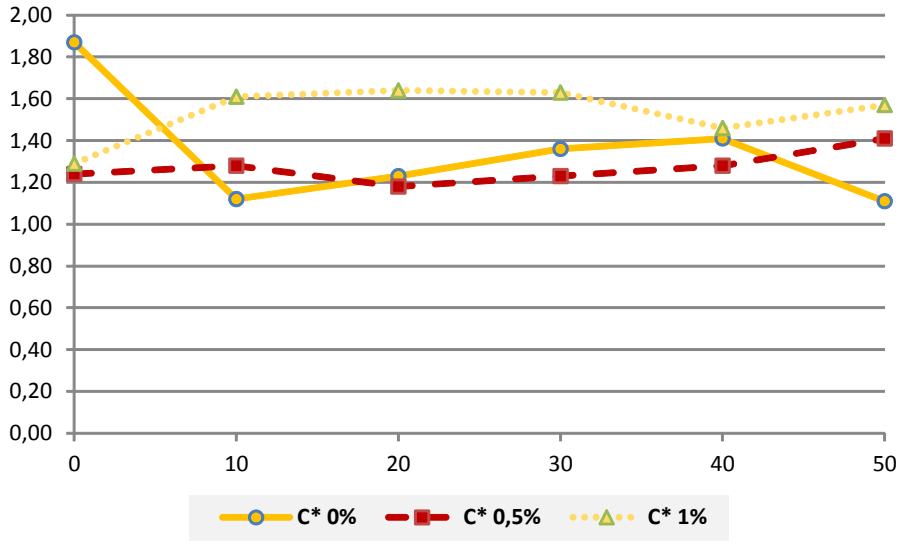


gráfico PAd001-C*

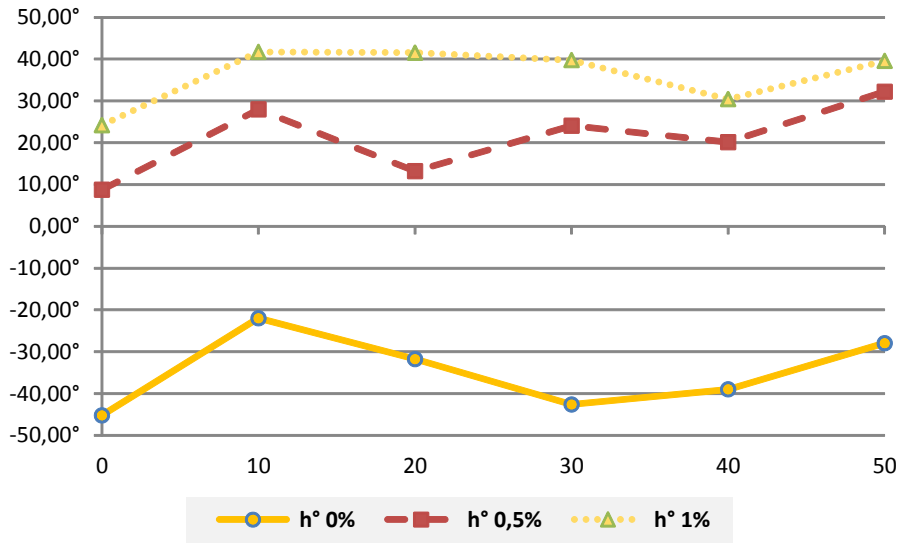
Croma (saturación)



h°	0	10	20	30	40	50	días
h° 0%	-45,22°	-21,99°	-31,76°	-42,61°	-38,98°	-27,95°	0,00% rGO
h° 0,5%	8,78°	27,97°	13,21°	24,06°	20,14°	32,22°	0,50% rGO
h° 1%	24,19°	41,72°	41,55°	39,76°	30,43°	39,57°	1,00% rGO

gráfico PAd001- h°

Tono angular (Δh°=matiz)



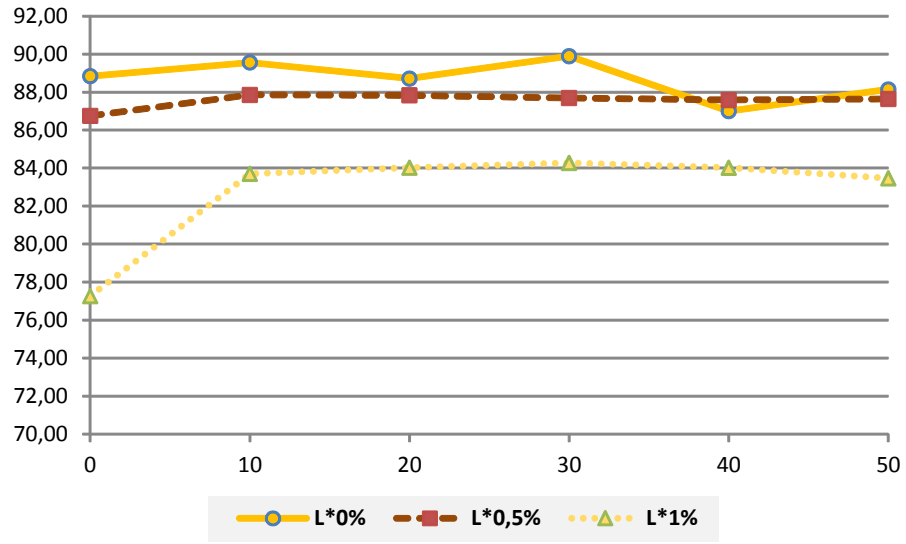
Pintura a la Cal al agua — Tanda 001

Exposición cámara UV — Gráficos

Muestra de la tanda 001 sometida a la cámara de luz ultravioleta.

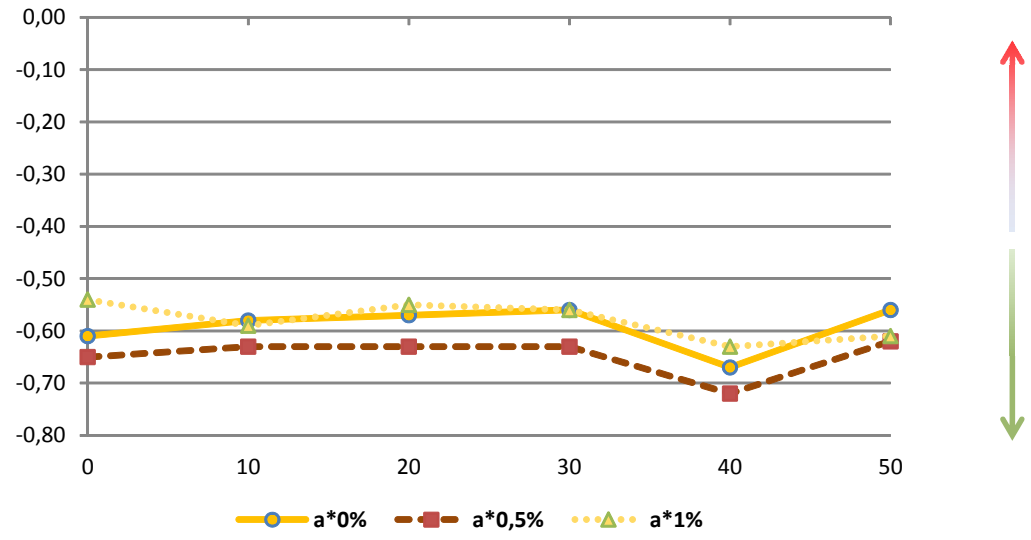
L*	0	10	20	30	40	50	días
L*0%	88,84	89,56	88,71	89,89	87,00	88,14	0,00% GO
L*0,5%	86,75	87,85	87,83	87,69	87,58	87,64	0,50% GO
L*1%	77,26	83,70	84,02	84,27	84,02	83,46	1,00% GO

gráfico PCa001-L* — **Luminosidad**



a*	0	10	20	30	40	50	días
a*0%	-0,61	-0,58	-0,57	-0,56	-0,67	-0,56	0,00% GO
a*0,5%	-0,65	-0,63	-0,63	-0,63	-0,72	-0,62	0,50% GO
a*1%	-0,54	-0,59	-0,55	-0,56	-0,63	-0,61	1,00% GO

gráfico PCa001-a* — **Tendencia rojo/verde**

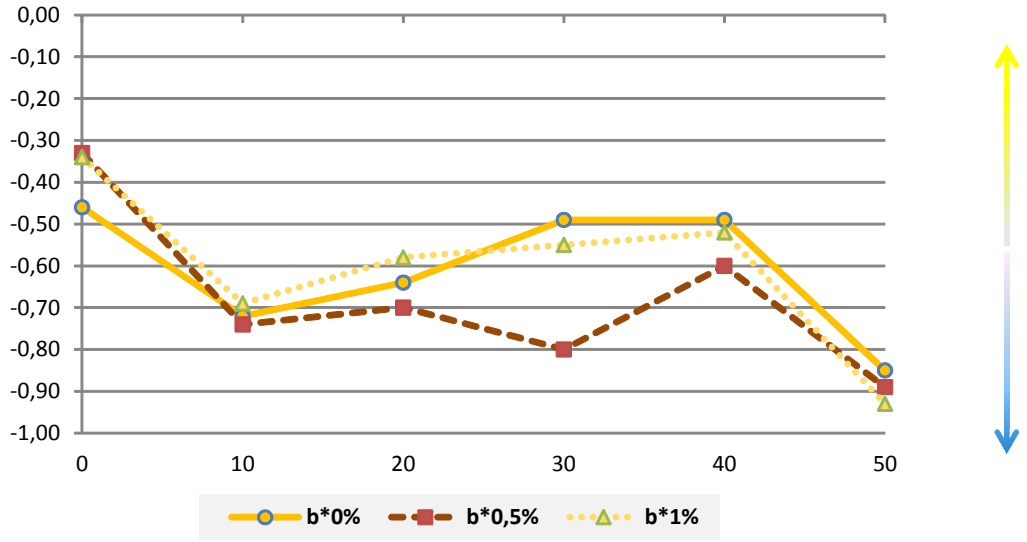


Pintura a la cal al agua sometida a la luz ultravioleta.

b*	0	10	20	30	40	50	días
b*0%	-0,46	-0,72	-0,64	-0,49	-0,49	-0,85	0,00% GO
b*0,5%	-0,33	-0,74	-0,70	-0,80	-0,60	-0,89	0,50% GO
b*1%	-0,34	-0,69	-0,58	-0,55	-0,52	-0,93	1,00% GO

gráfico PCa001-b*

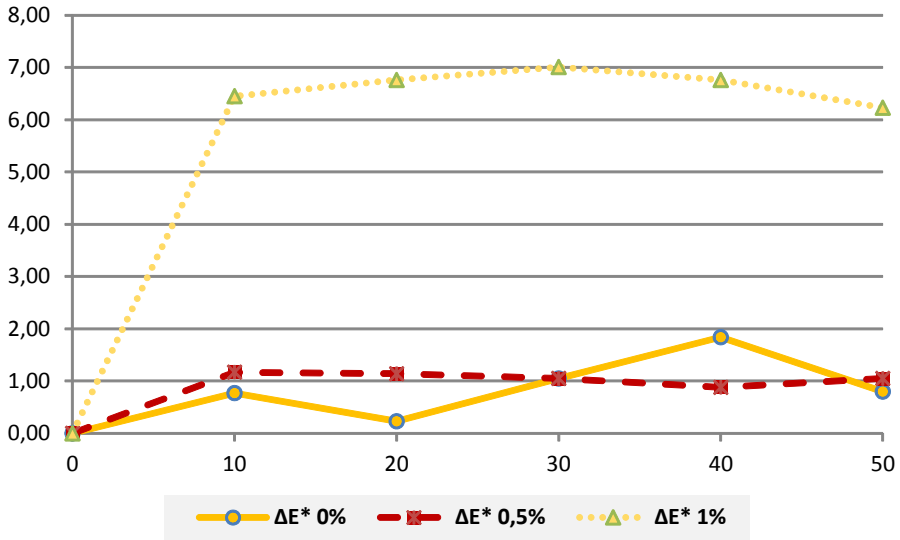
Tendencia amarillo/azul



ΔE*	0	10	20	30	40	50	días
ΔE* 0%	0,00	0,77	0,23	1,05	1,84	0,80	0,00% GO
ΔE* 0,5%	0,00	1,17	1,14	1,05	0,88	1,05	0,50% GO
ΔE* 1%	0,00	6,45	6,76	7,01	6,76	6,23	1,00% GO

gráfico PCa001-ΔE

Diferencia color



Pintura a la cal al agua sometida a la luz ultravioleta.

C*	0	10	20	30	40	50	días
C* 0%	0,76	0,92	0,86	0,74	0,83	1,02	0,00% GO
C* 0,5%	0,73	0,97	0,94	1,02	0,94	1,08	0,50% GO
C* 1%	0,64	0,91	0,80	0,78	0,82	1,11	1,00% GO

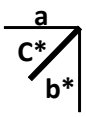
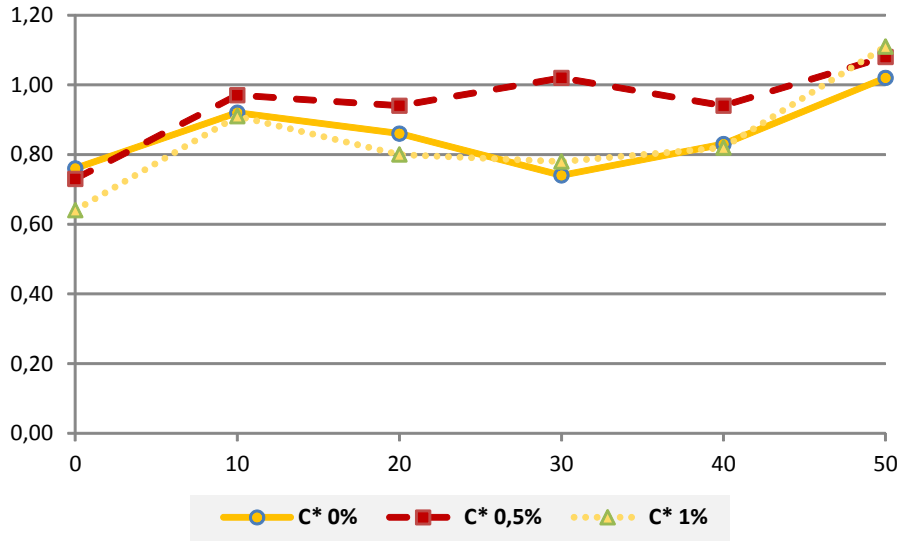


gráfico PCa001-C*

Croma (saturación)



h°	0	10	20	30	40	50	días
h° 0%	37,02°	51,15°	48,31°	41,19°	36,18°	56,62	0,00% GO
h° 0,5%	26,92°	49,59°	48,01°	51,78°	39,81°	55,14	0,50% GO
h° 1%	32,20°	49,47°	46,52°	44,48°	39,54°	56,74	1,00% GO

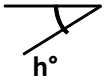
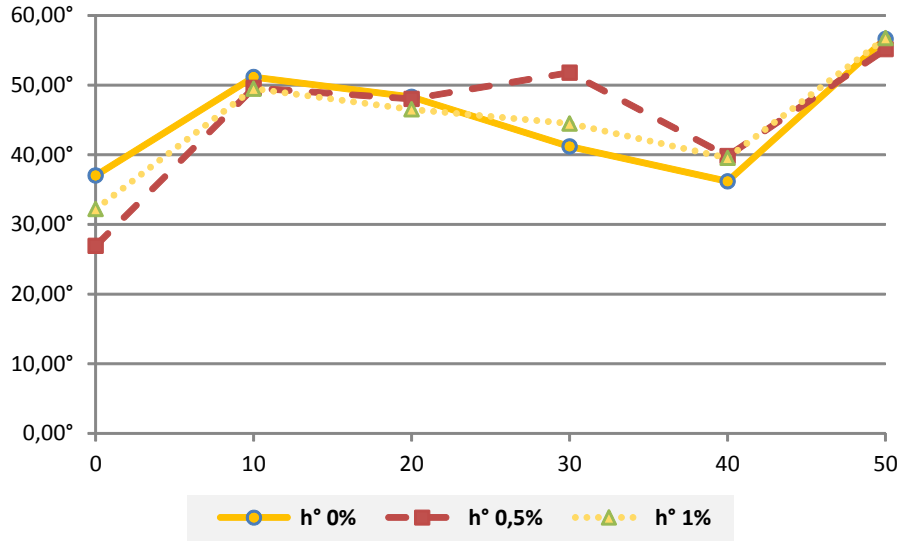


gráfico PCa001- h°

Tono angular (Δh°=matiz)



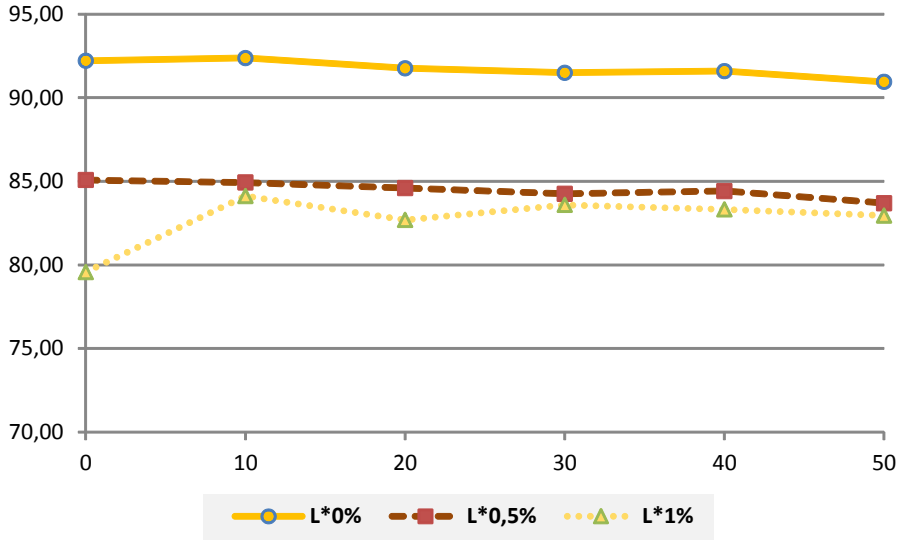
Pintura de Poliuretano al agua — Tanda 001

Exposición cámara UV — Gráficos

Muestra de la tanda 001 sometida a la cámara de luz ultravioleta.

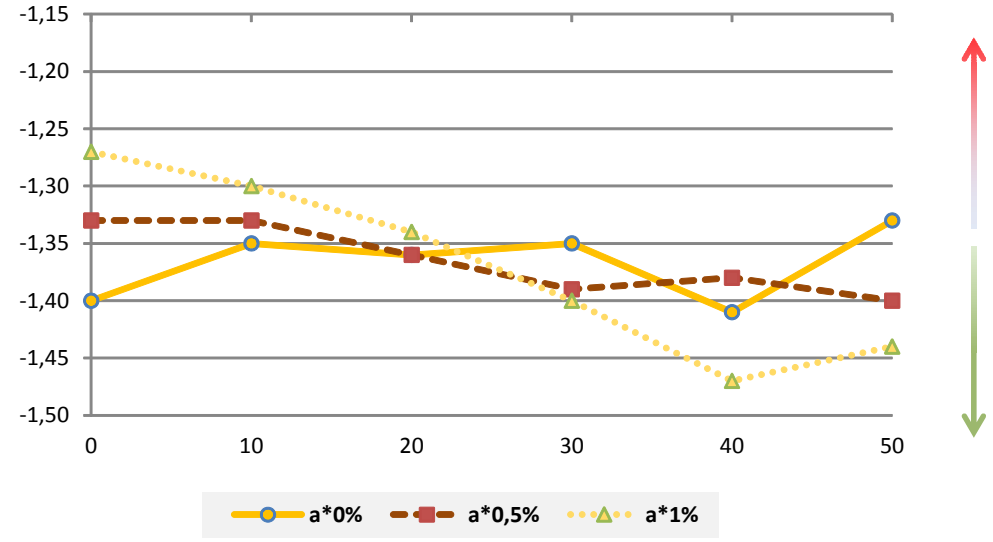
L*	0	10	20	30	40	50	días
L*0%	92,21	92,37	91,76	91,49	91,59	90,95	0,00% GO
L*0,5%	85,08	84,93	84,60	84,25	84,42	83,69	0,50% GO
L*1%	79,57	84,12	82,69	83,59	83,32	82,95	1,00% GO

gráfico PPa001-L* — **Luminosidad**



a*	0	10	20	30	40	50	días
a*0%	-1,40	-1,35	-1,36	-1,35	-1,41	-1,33	0,00% GO
a*0,5%	-1,33	-1,33	-1,36	-1,39	-1,38	-1,40	0,50% GO
a*1%	-1,27	-1,30	-1,34	-1,40	-1,47	-1,44	1,00% GO

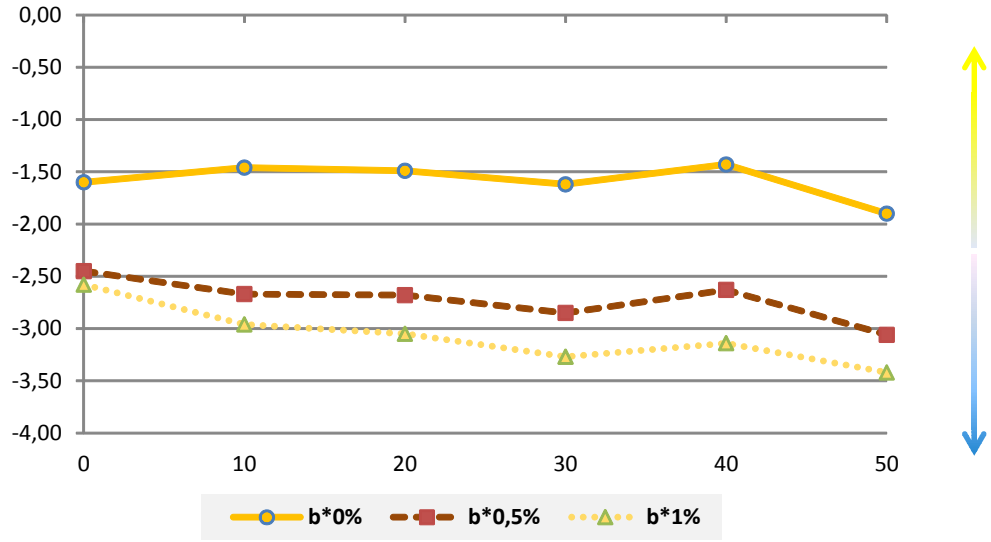
gráfico PPa001-a* — **Tendencia rojo/verde**



Pintura de poliuretano al agua sometida a la cámara de luz ultravioleta.

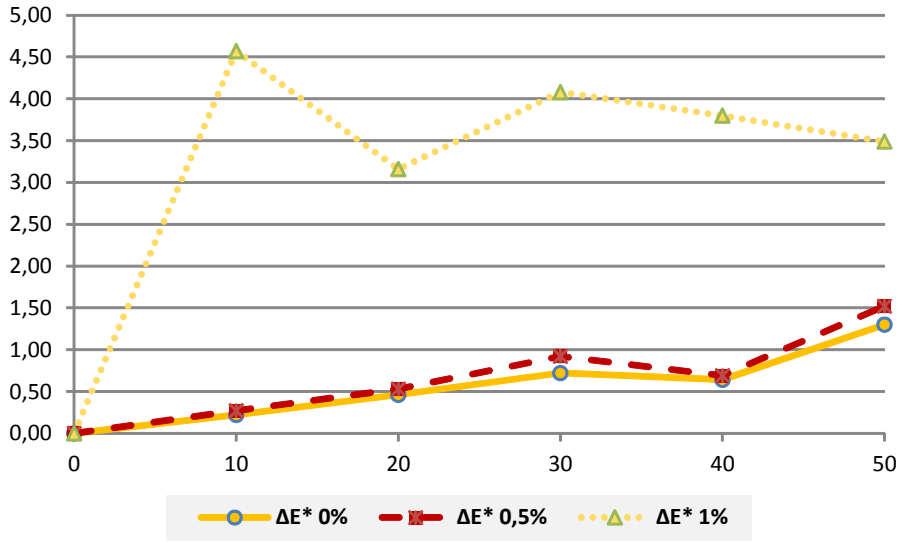
b*	0	10	20	30	40	50	días
b*0%	-1,60	-1,46	-1,49	-1,62	-1,43	-1,90	0,00% GO
b*0,5%	-2,45	-2,67	-2,68	-2,85	-2,63	-3,06	0,50% GO
b*1%	-2,58	-2,96	-3,05	-3,27	-3,14	-3,42	1,00% GO

gráfico PPa001-b* **Tendencia amarillo/azul**



ΔE*	0	10	20	30	40	50	días
ΔE* 0%	0,00	0,22	0,46	0,72	0,64	1,30	0,00% GO
ΔE* 0,5%	0,00	0,27	0,53	0,92	0,69	1,52	0,50% GO
ΔE* 1%	0,00	4,57	3,16	4,08	3,80	3,49	1,00% GO

gráfico PPa001-ΔE **Diferencia color**



Pintura de poliuretano al agua sometida a la cámara de luz ultravioleta.

C*	0	10	20	30	40	50	días
C* 0%	2,13	1,99	2,02	2,11	2,01	2,32	0,00% GO
C* 0,5%	2,79	2,98	3,01	3,17	2,97	3,37	0,50% GO
C* 1%	2,88	3,23	3,33	3,56	3,47	3,71	1,00% GO

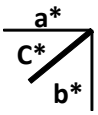
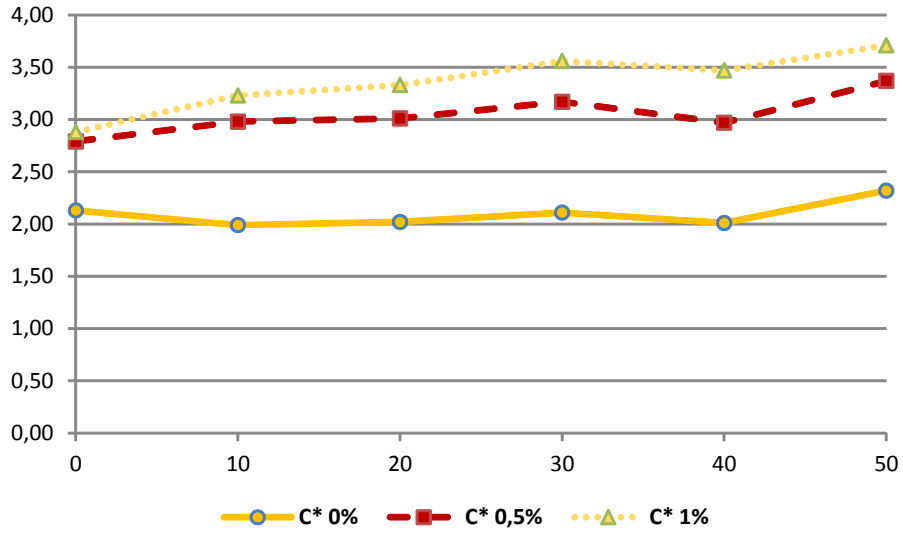


gráfico PPa001-C*

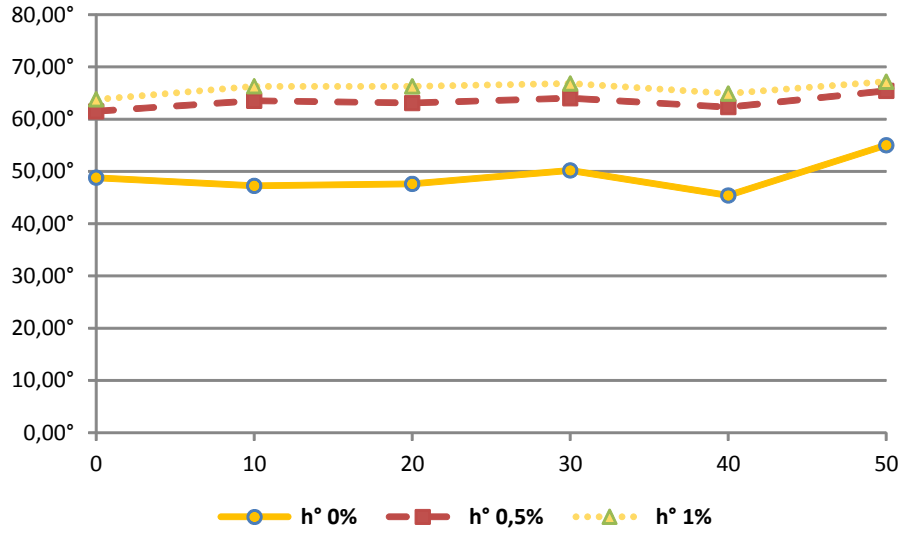
Croma (saturación)



h°	0	10	20	30	40	50	días
h° 0%	48,81°	47,24°	47,61°	50,19°	45,40°	55,01°	0,00% GO
h° 0,5%	61,50°	63,52°	63,09°	64,00°	62,31°	65,42°	0,50% GO
h° 1%	63,79°	66,29°	66,28°	66,82°	64,91°	67,17°	1,00% GO

gráfico PPa001-h°

Tono angular (Δh°=matiz)



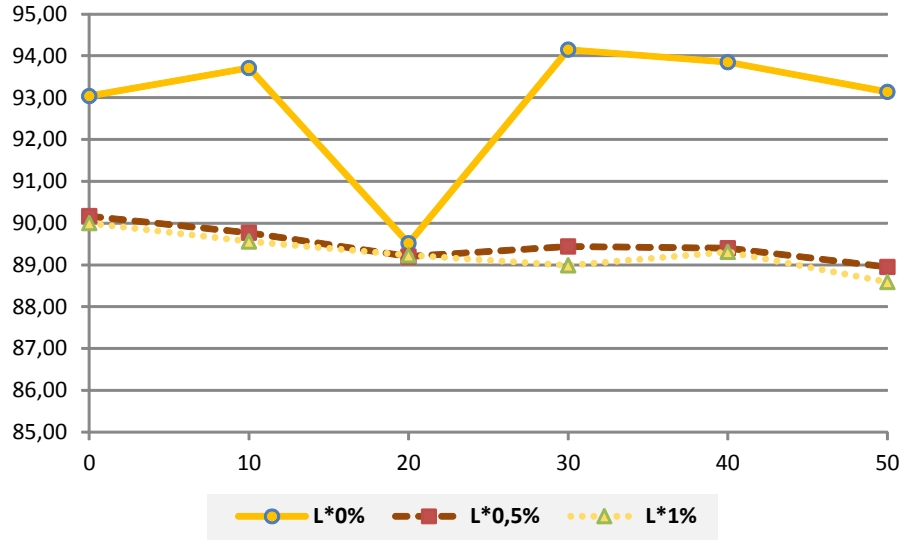
Pintura de Poliuretano con disolvente — Tanda 001

Exposición cámara UV — Gráficos

Muestra de la tanda 001 sometida a la cámara de luz ultravioleta.

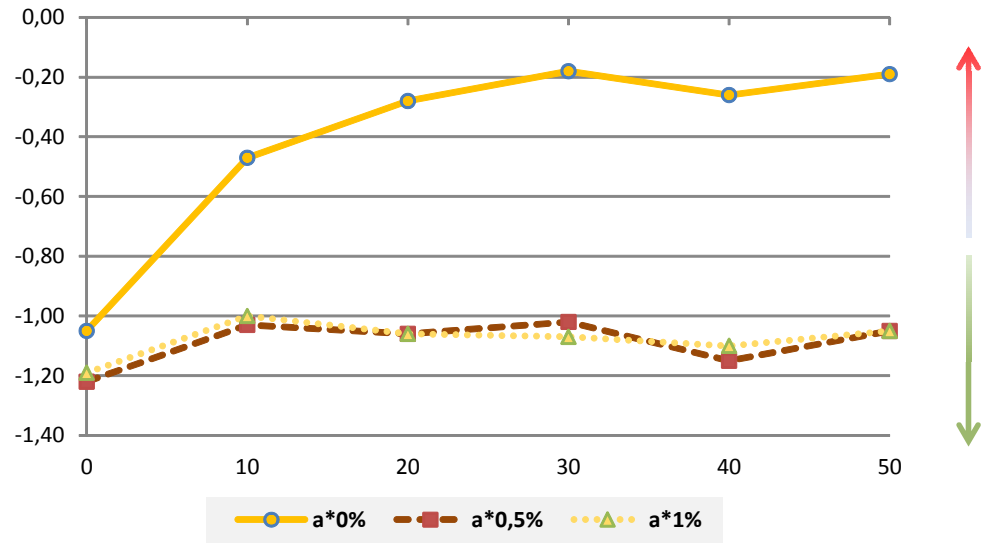
L*	0	10	20	30	40	50	días
L*0%	93,04	93,71	89,52	94,15	93,85	93,14	0,00% rGO
L*0,5%	90,17	89,77	89,20	89,44	89,40	88,95	0,50% rGO
L*1%	90,00	89,56	89,23	88,99	89,31	88,59	1,00% rGO

gráfico PPd001-L* — **Luminosidad**



a*	0	10	20	30	40	50	días
a*0%	-1,05	-0,47	-0,28	-0,18	-0,26	-0,19	0,00% rGO
a*0,5%	-1,22	-1,03	-1,06	-1,02	-1,15	-1,05	0,50% rGO
a*1%	-1,19	-1,00	-1,06	-1,07	-1,10	-1,05	1,00% rGO

gráfico PPd001-a* — **Tendencia rojo/verde**

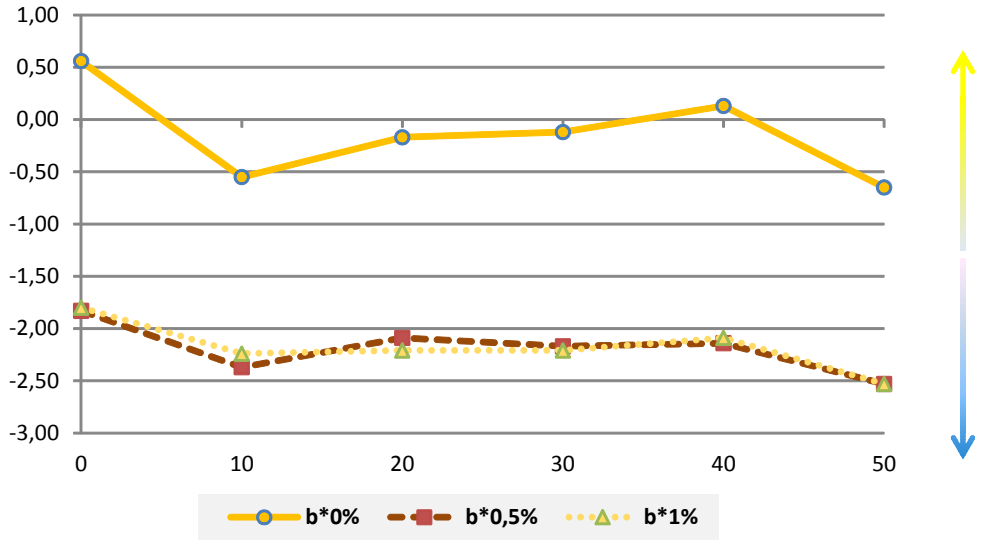


Pintura de poliuretano con disolvente orgánico sometida a la cámara de luz ultravioleta.

b*	0	10	20	30	40	50	días
b*0%	0,56	-0,55	-0,17	-0,12	0,13	-0,65	0,00% rGO
b*0,5%	-1,83	-2,37	-2,09	-2,17	-2,14	-2,53	0,50% rGO
b*1%	-1,80	-2,24	-2,21	-2,21	-2,09	-2,53	1,00% rGO

gráfico PPd001-b*

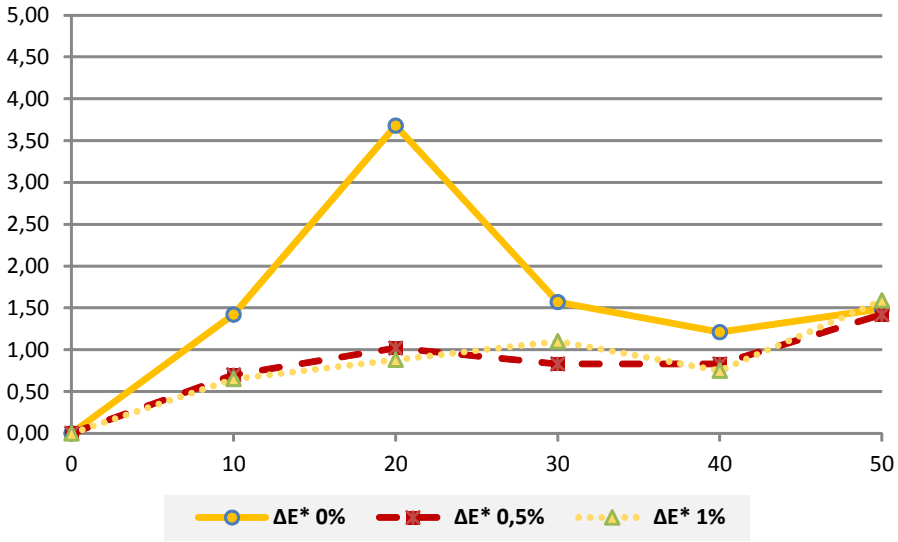
Tendencia amarillo/azul



ΔE*	0	10	20	30	40	50	días
ΔE* 0%	0,00	1,42	3,68	1,57	1,21	1,49	0,00% rGO
ΔE* 0,5%	0,00	0,70	1,02	0,83	0,83	1,42	0,50% rGO
ΔE* 1%	0,00	0,65	0,88	1,10	0,75	1,59	1,00% rGO

gráfico PPd001-ΔE

Diferencia color



Pintura de poliuretano con disolvente orgánico sometida a la cámara de luz ultravioleta.

C*	0	10	20	30	40	50	días
C* 0%	1,19	0,72	0,33	0,22	0,29	0,68	0,00% rGO
C* 0,5%	2,20	2,58	2,34	2,40	2,43	2,74	0,50% rGO
C* 1%	2,16	2,45	2,45	2,46	2,36	2,74	1,00% rGO

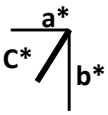
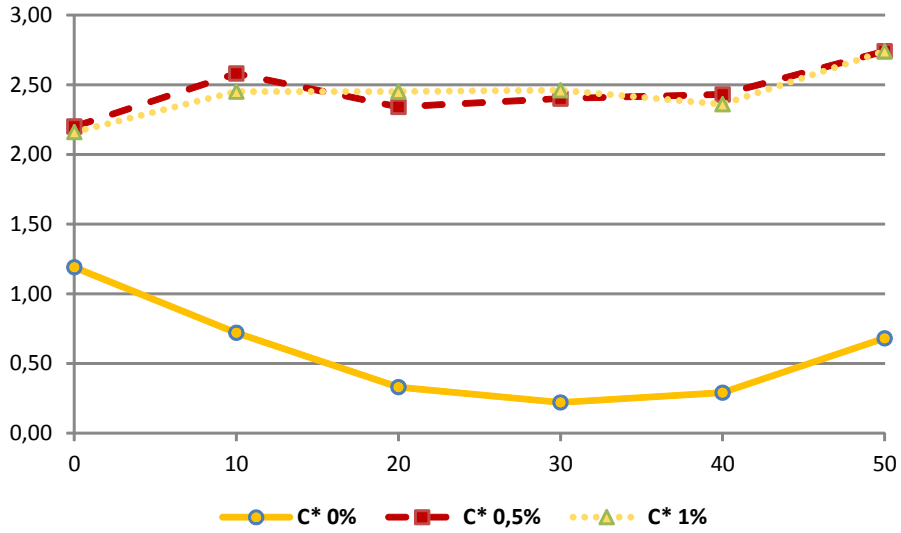
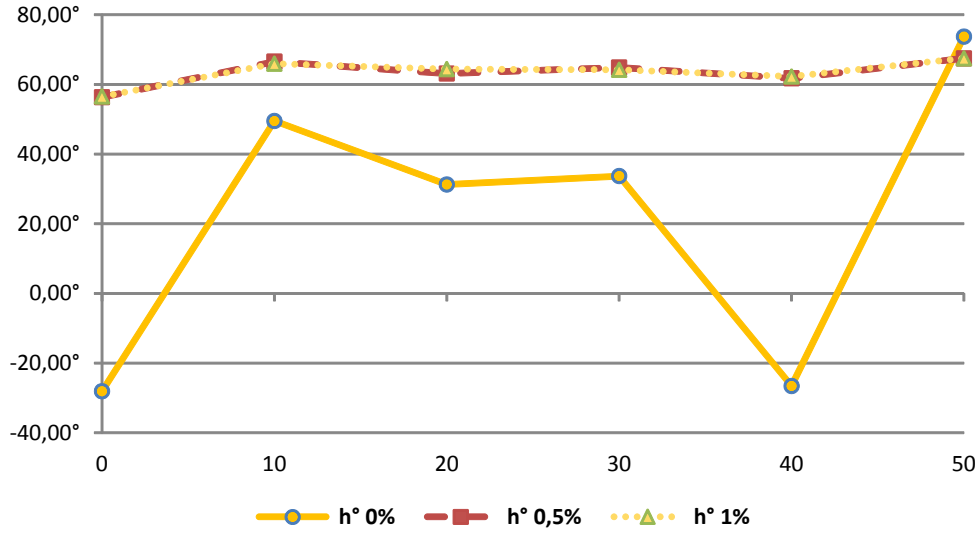


gráfico PPd001-C* **Croma (saturación)**



h°	0	10	20	30	40	50	días
h° 0%	-28,07°	49,48°	31,26°	33,69°	-26,57°	73,71°	0,00% rGO
h° 0,5%	56,31°	66,51°	63,11°	64,82°	61,75°	67,46°	0,50% rGO
h° 1%	56,53°	65,94°	64,38°	64,17°	62,24°	67,46°	1,00% rGO

gráfico PPd001-h° **Tono angular (Δh°=matiz)**



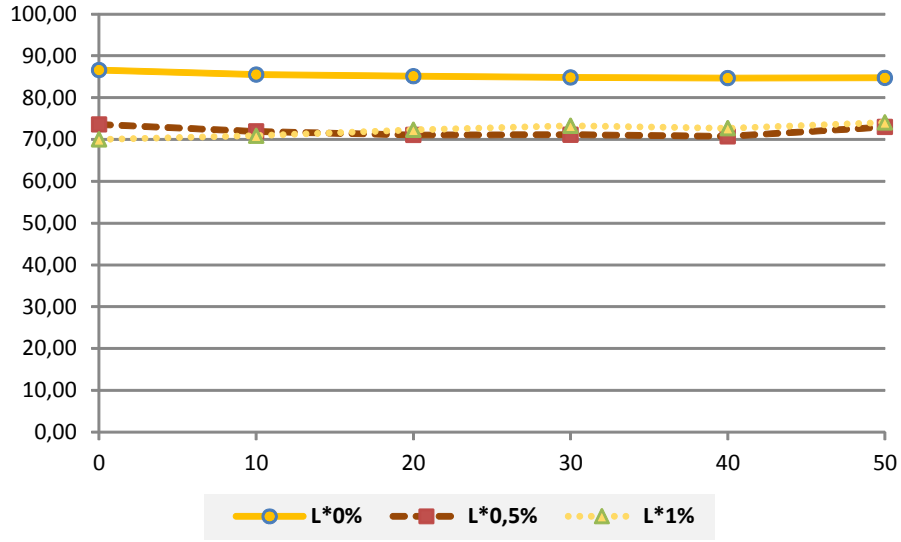
Pintura de Silicato al agua — Tanda 001

Exposición cámara UV — Gráficos

Muestra de la tanda 001 sometida a la cámara de luz ultravioleta.

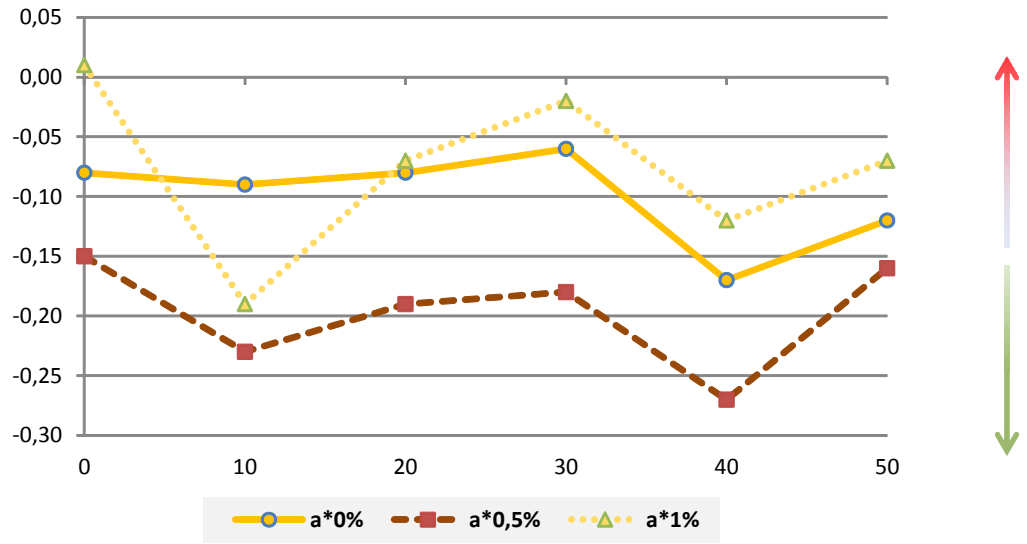
L*	0	10	20	30	40	50	días
L*0%	86,62	85,54	85,14	84,84	84,70	84,75	0,00% GO
L*0,5%	73,61	71,94	71,10	71,15	70,76	73,02	0,50% GO
L*1%	70,04	70,89	72,33	73,28	72,72	74,09	1,00% GO

gráfico PSa001-L* — **Luminosidad**



a*	0	10	20	30	40	50	días
a*0%	-0,08	-0,09	-0,08	-0,06	-0,17	-0,12	0,00% GO
a*0,5%	-0,15	-0,23	-0,19	-0,18	-0,27	-0,16	0,50% GO
a*1%	0,01	-0,19	-0,07	-0,02	-0,12	-0,07	1,00% GO

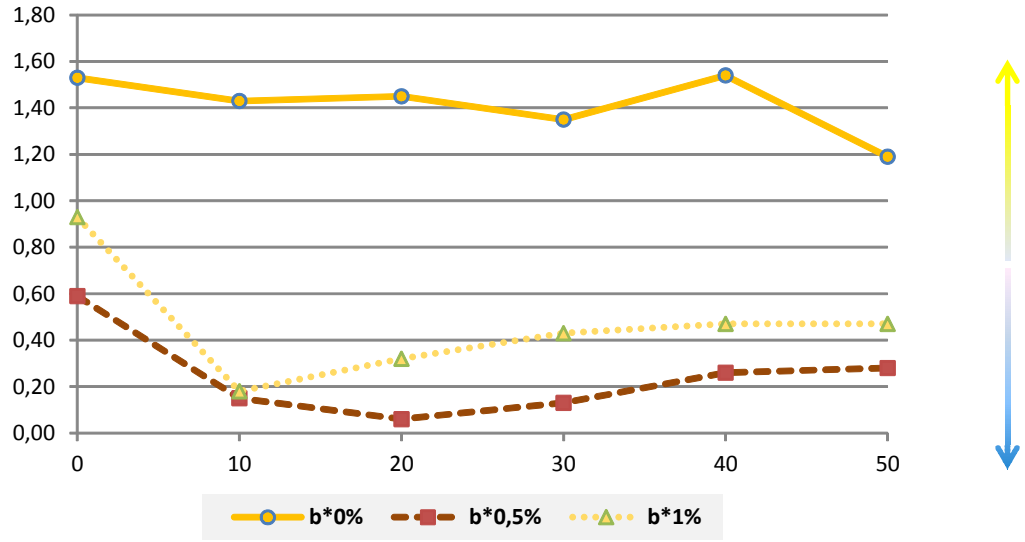
gráfico PSa001-a* — **Tendencia rojo/verde**



Pintura de silicato al agua sometida a la cámara de luz ultravioleta.

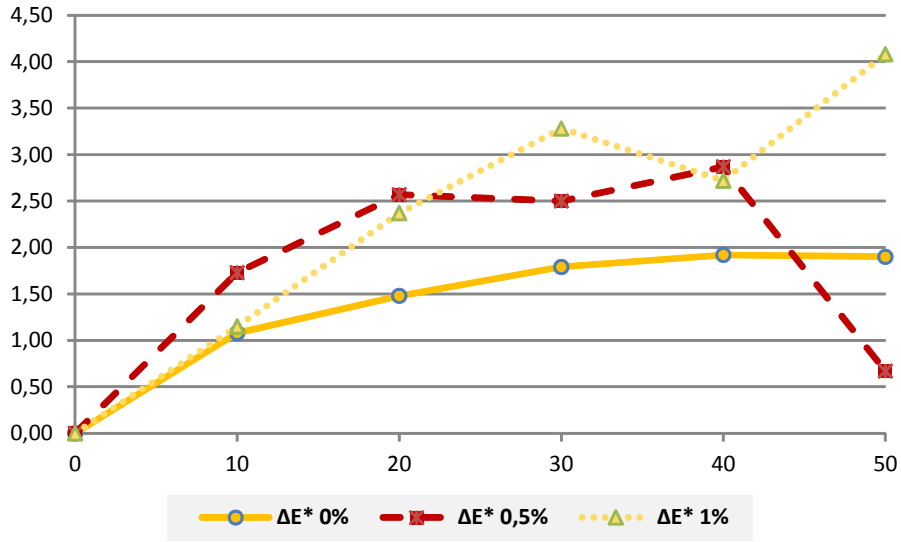
b*	0	10	20	30	40	50	días
b*0%	1,53	1,43	1,45	1,35	1,54	1,19	0,00% GO
b*0,5%	0,59	0,15	0,06	0,13	0,26	0,28	0,50% GO
b*1%	0,93	0,18	0,32	0,43	0,47	0,47	1,00% GO

gráfico PSa001-b* **Tendencia amarillo/azul**



ΔE*	0	10	20	30	40	50	días
ΔE* 0%	0,00	1,08	1,48	1,79	1,92	1,90	0,00% GO
ΔE* 0,5%	0,00	1,73	2,57	2,50	2,87	0,67	0,50% GO
ΔE* 1%	0,00	1,15	2,37	3,28	2,72	4,08	1,00% GO

gráfico PSa001-ΔE **Diferencia color**



Pintura de silicato al agua sometida a la cámara de luz ultravioleta.

C*	0	10	20	30	40	50	días
C* 0%	1,53	1,43	1,45	1,35	1,55	1,20	0,00% GO
C* 0,5%	0,61	0,27	0,20	0,22	0,37	0,32	0,50% GO
C* 1%	0,93	0,26	0,33	0,43	0,49	0,48	1,00% GO

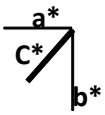
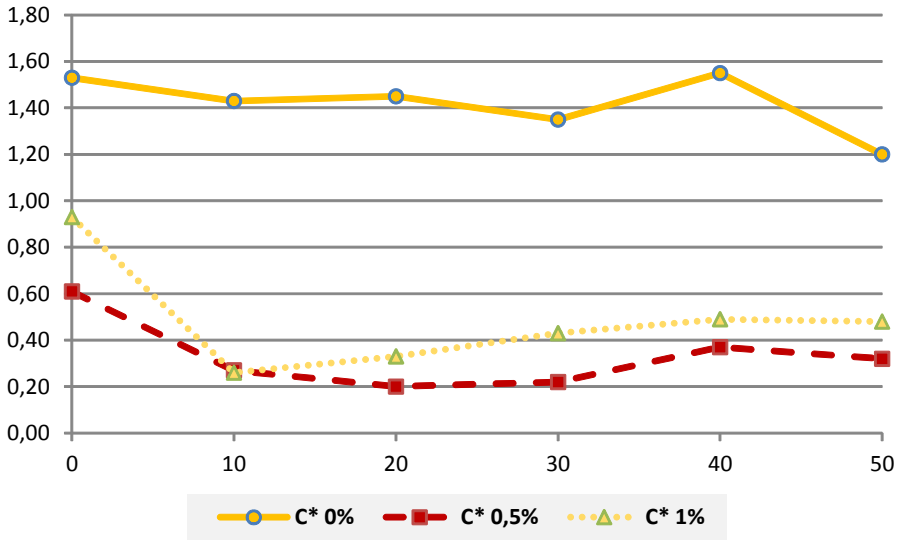


gráfico PSa001-C*

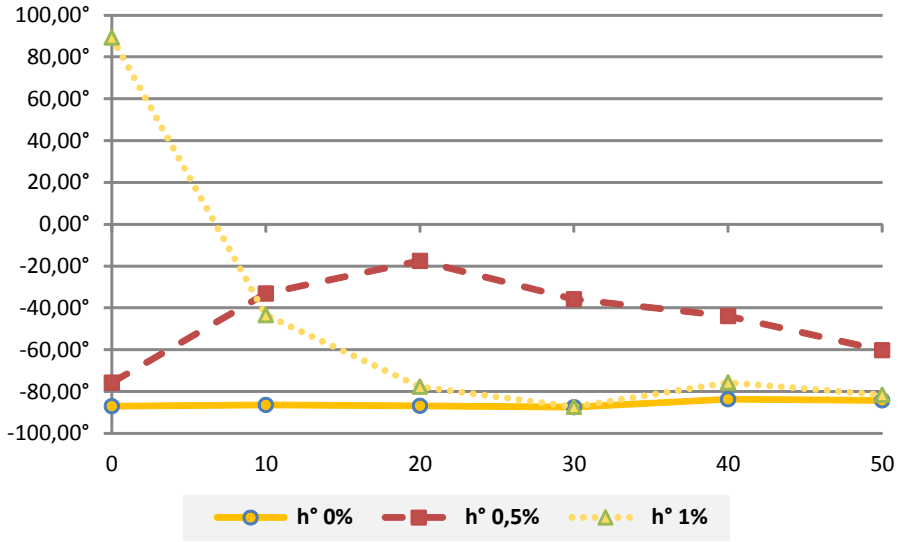
Croma (saturación)



h°	0	10	20	30	40	50	días
h° 0%	-87,01°	-86,40°	-86,84°	-87,46°	-83,70°	-84,24°	0,00% GO
h° 0,5%	-75,74°	-33,11°	-17,53°	-35,84°	-43,92°	-60,26°	0,50% GO
h° 1%	89,38°	-43,45°	-77,66°	-87,34°	-75,68°	-81,53°	1,00% GO

gráfico PSa001-h°

Tono angular (Δh°=matiz)



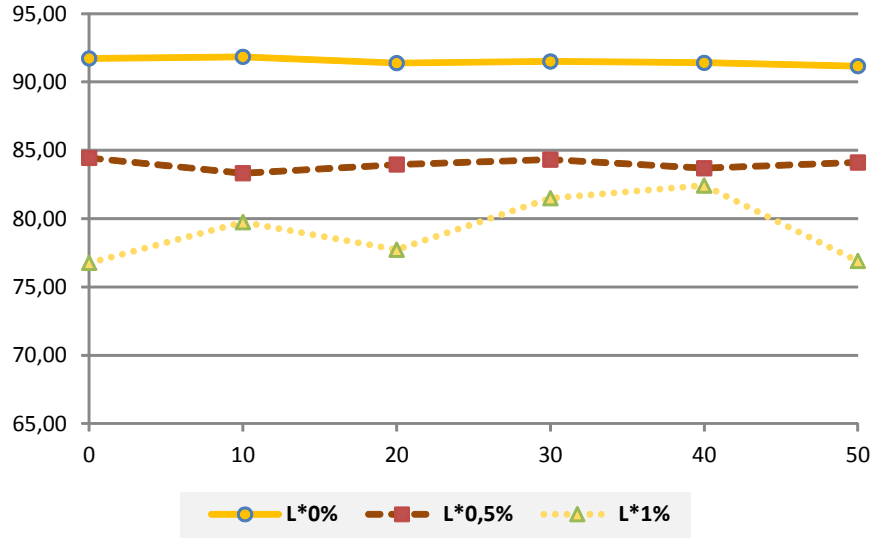
Pintura de Silicato con disolvente — Tanda 001

Exposición cámara UV — Gráficos

Muestra de la tanda 001 sometida a la cámara de luz ultravioleta.

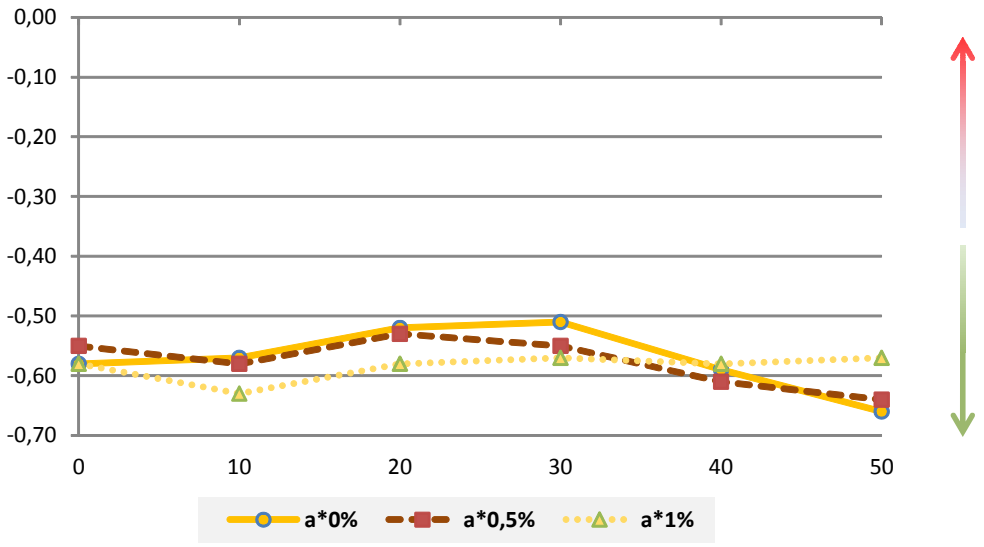
L*	0	10	20	30	40	50	días
L*0%	91,72	91,84	91,38	91,50	91,40	91,16	0,00% rGO
L*0,5%	84,44	83,32	83,96	84,32	83,69	84,11	0,50% rGO
L*1%	76,76	79,74	77,72	81,49	82,42	76,90	1,00% rGO

gráfico PSd001-L* — **Luminosidad**



a*	0	10	20	30	40	50	días
a*0%	-0,58	-0,57	-0,52	-0,51	-0,59	-0,66	0,00% rGO
a*0,5%	-0,55	-0,58	-0,53	-0,55	-0,61	-0,64	0,50% rGO
a*1%	-0,58	-0,63	-0,58	-0,57	-0,58	-0,57	1,00% rGO

gráfico PSd001-a* — **Tendencia rojo/verde**

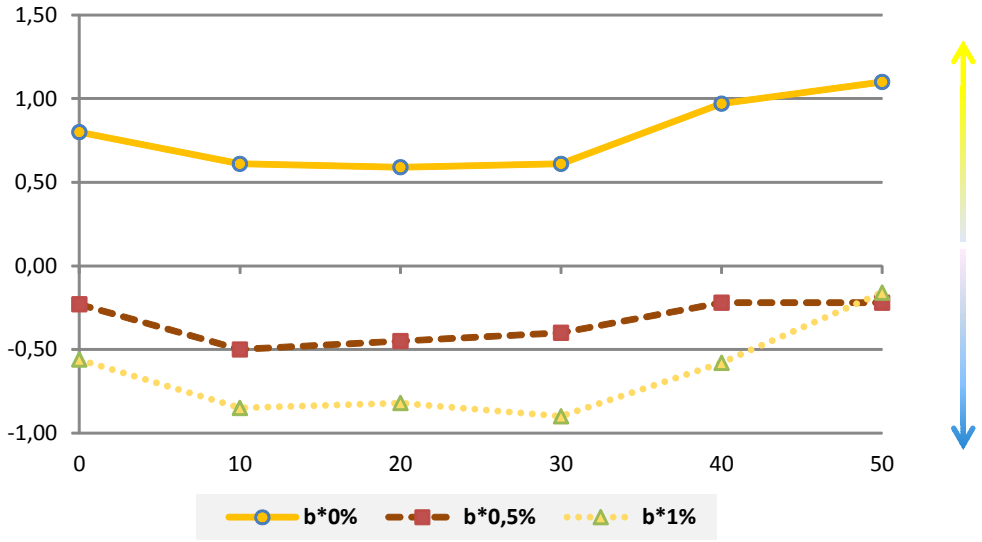


Pintura de silicato con disolvente orgánico sometida a la cámara de luz ultravioleta.

b*	0	10	20	30	40	50	días
b*0%	0,80	0,61	0,59	0,61	0,97	1,10	0,00% rGO
b*0,5%	-0,23	-0,50	-0,45	-0,40	-0,22	-0,22	0,50% rGO
b*1%	-0,56	-0,85	-0,82	-0,90	-0,58	-0,16	1,00% rGO

gráfico PSd001-b*

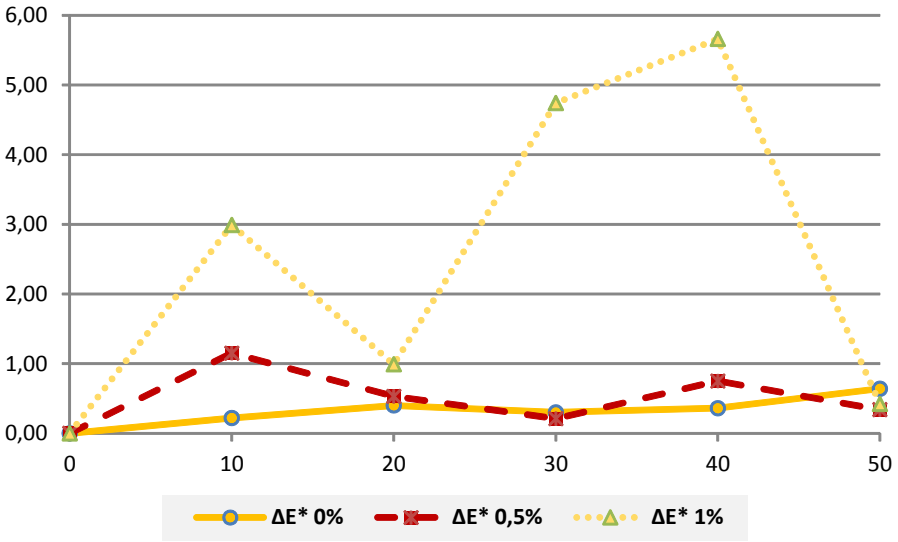
Tendencia amarillo/azul



ΔE*	0	10	20	30	40	50	días
ΔE* 0%	0,00	0,22	0,40	0,30	0,36	0,64	0,00% rGO
ΔE* 0,5%	0,00	1,15	0,53	0,21	0,75	0,34	0,50% rGO
ΔE* 1%	0,00	2,99	0,99	4,74	5,66	0,42	1,00% rGO

gráfico PSd001-ΔE

Diferencia color



Pintura de silicato con disolvente orgánico sometida a la cámara de luz ultravioleta.

C*	0	10	20	30	40	50	días
C* 0%	0,99	0,83	0,79	0,80	1,14	1,28	0,00% rGO
C* 0,5%	0,60	0,77	0,70	0,68	0,65	0,68	0,50% rGO
C* 1%	0,81	1,06	1,00	1,07	0,82	0,59	1,00% rGO

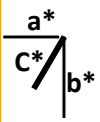
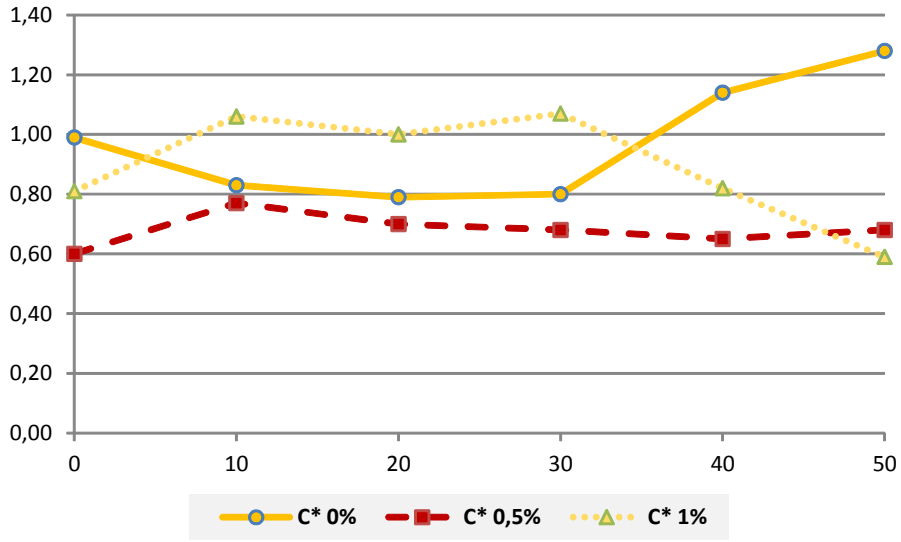


gráfico PSd001-C*

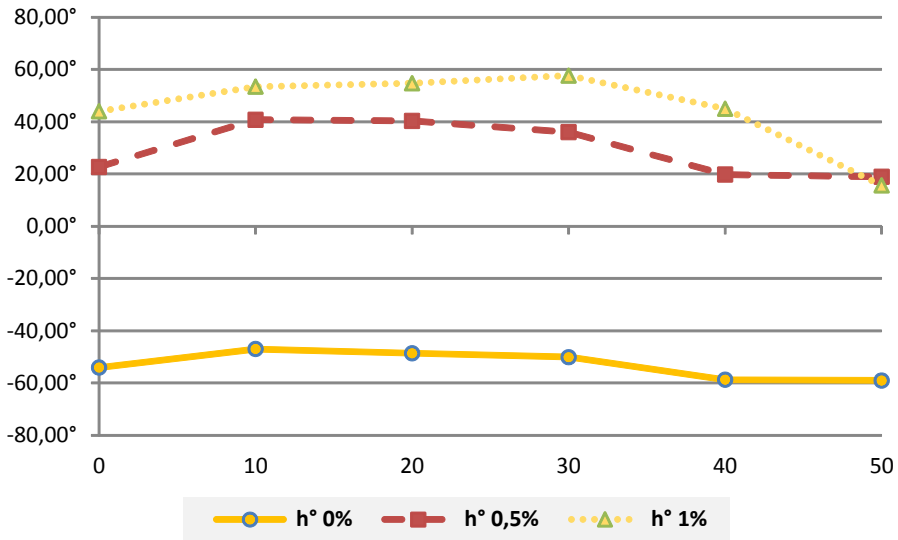
Croma (saturación)



h°	0	10	20	30	40	50	días
h° 0%	-54,06°	-46,94°	-48,61°	-50,10°	-58,69°	-59,04°	0,00% rGO
h° 0,5%	22,69°	40,76°	40,33°	36,03°	19,83°	18,97°	0,50% rGO
h° 1%	43,99°	53,46°	54,73°	57,65°	45,00°	15,68°	1,00% rGO

gráfico PSd001- h°

Tono angular (Δh°=matiz)



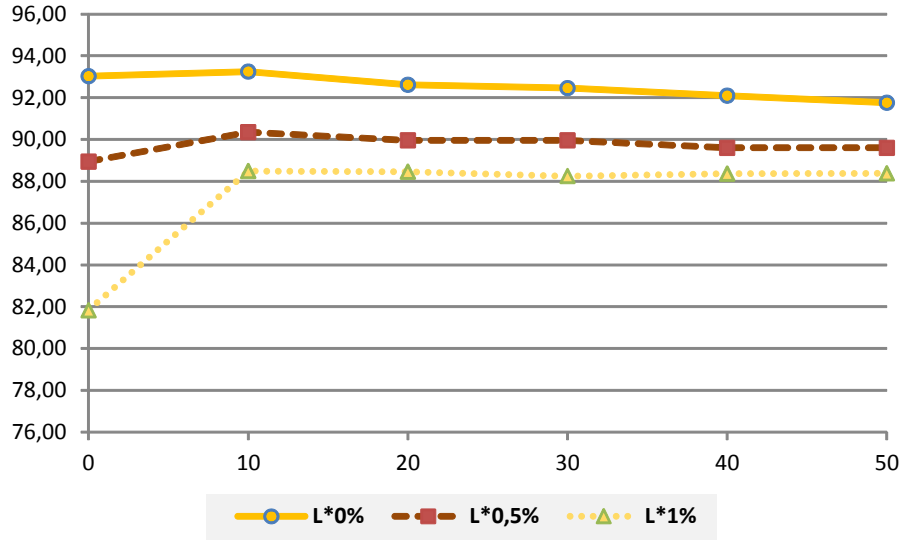
Resina Epoxi al agua — Tanda 001

Exposición cámara UV — Gráficos

Muestra de la tanda 001 sometida a la cámara de luz ultravioleta.

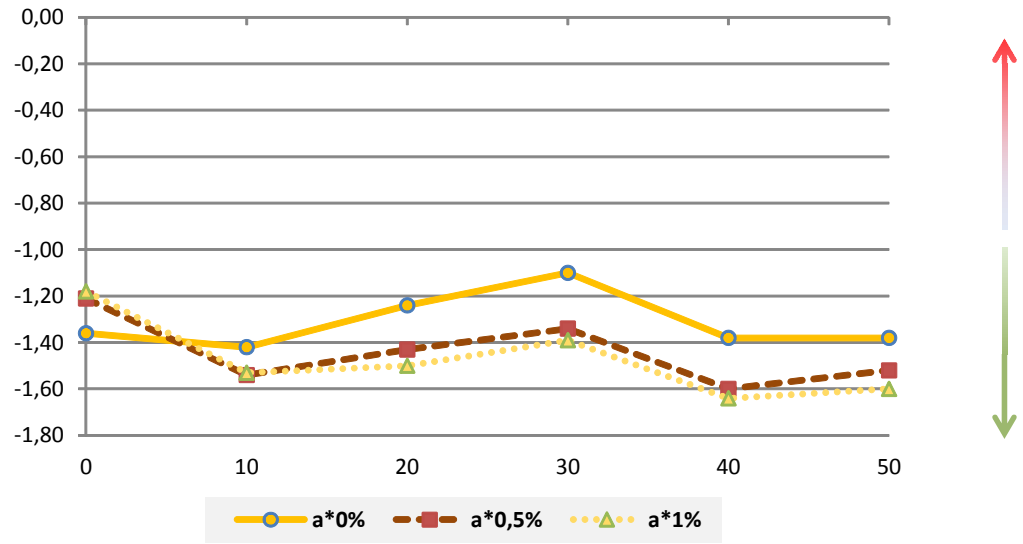
L*	0	10	20	30	40	50	días
L*0%	93,03	93,25	92,62	92,46	92,10	91,76	0,00% GO
L*0,5%	88,94	90,35	89,96	89,96	89,60	89,60	0,50% GO
L*1%	81,83	88,49	88,46	88,25	88,37	88,38	1,00% GO

gráfico REa001-L* — **Luminosidad**



a*	0	10	20	30	40	50	días
a*0%	-1,36	-1,42	-1,24	-1,10	-1,38	-1,38	0,00% GO
a*0,5%	-1,21	-1,54	-1,43	-1,34	-1,60	-1,52	0,50% GO
a*1%	-1,18	-1,53	-1,50	-1,39	-1,64	-1,60	1,00% GO

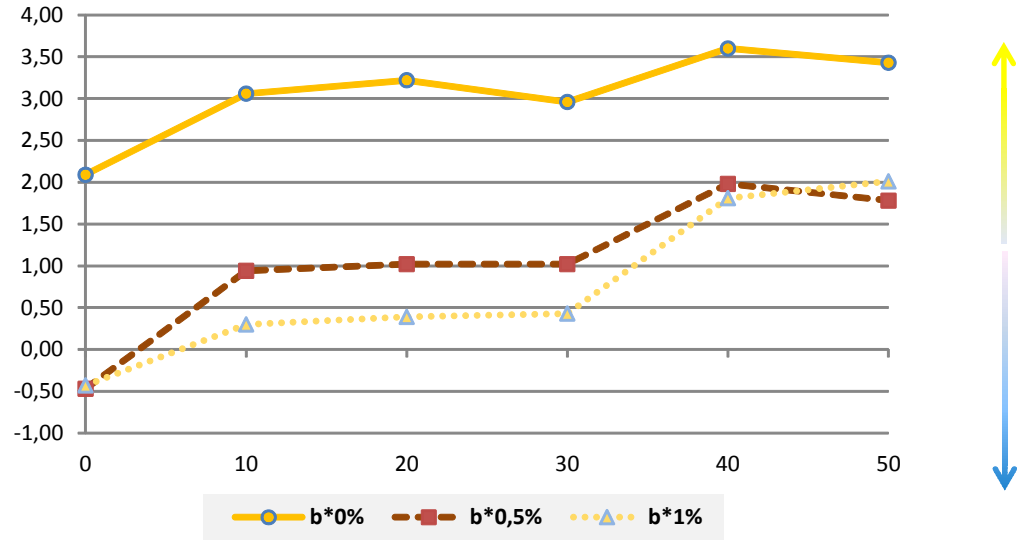
gráfico REa001-a* — **Tendencia rojo/verde**



Resina epoxi al agua sometida a la cámara de luz ultravioleta.

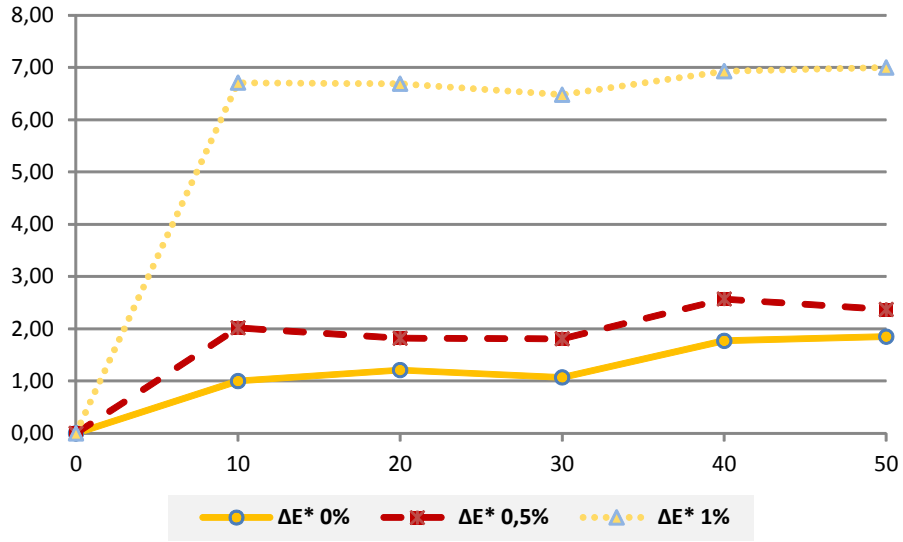
b*	0	10	20	30	40	50	días
b*0%	2,09	3,06	3,22	2,96	3,60	3,43	0,00% GO
b*0,5%	-0,47	0,94	1,02	1,02	1,98	1,78	0,50% GO
b*1%	-0,43	0,30	0,39	0,43	1,81	2,01	1,00% GO

gráfico REa001-b* **Tendencia amarillo/azul**



ΔE*	0	10	20	30	40	50	días
ΔE* 0%	0,00	1,00	1,21	1,07	1,77	1,85	0,00% GO
ΔE* 0,5%	0,00	2,02	1,82	1,81	2,57	2,37	0,50% GO
ΔE* 1%	0,00	6,71	6,69	6,48	6,93	7,00	1,00% GO

gráfico REa001-ΔE **Diferencia color**



Resina epoxi al agua sometida a la cámara de luz ultravioleta.

C*	0	10	20	30	40	50	días
C* 0%	2,49	3,37	3,45	3,16	3,86	3,70	0,00% GO
C* 0,5%	1,30	1,80	1,76	1,68	2,55	2,34	0,50% GO
C* 1%	1,26	1,56	1,55	1,45	2,44	2,57	1,00% GO

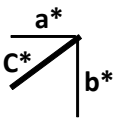
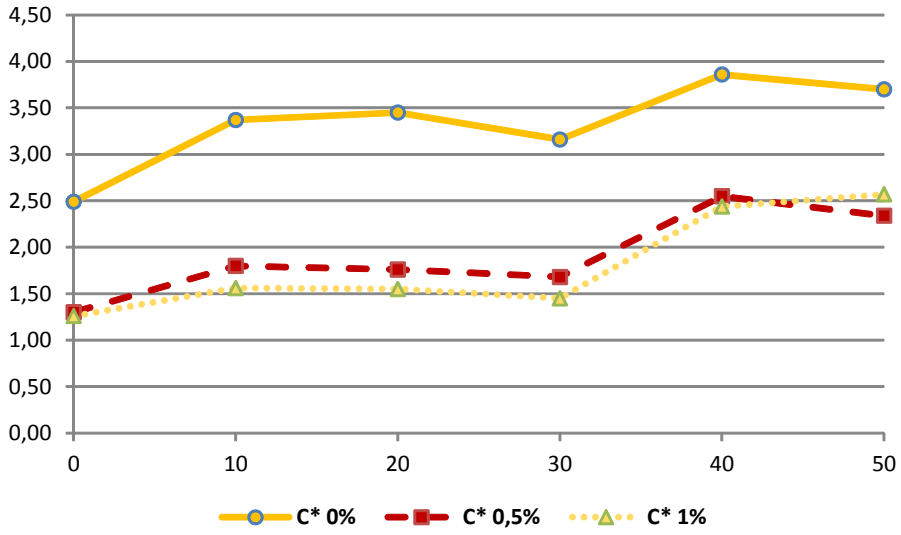


gráfico REa001-C*

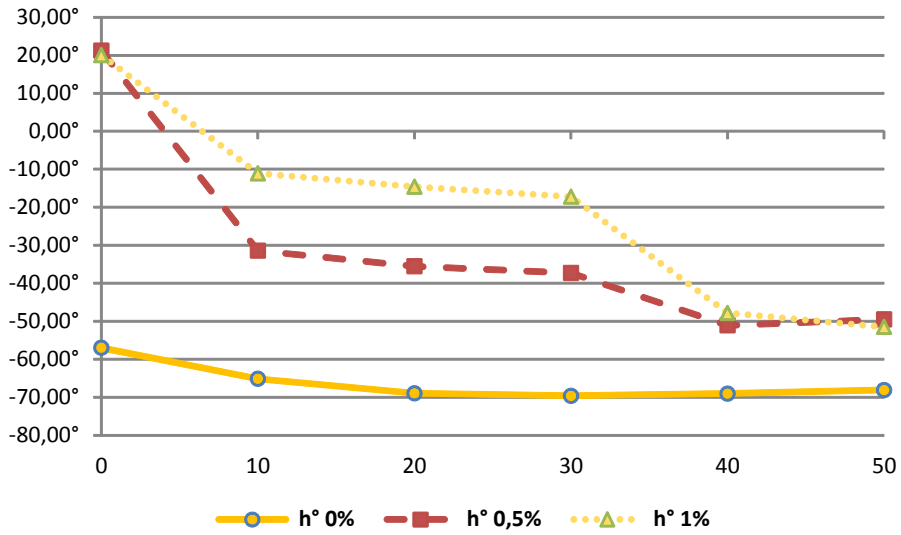
Croma (saturación)



h°	0	10	20	30	40	50	días
h° 0%	-56,95°	-65,11°	-68,94°	-69,61°	-69,03°	-68,08°	0,00% GO
h° 0,5%	21,23°	-31,40°	-35,50°	-37,28°	-51,06°	-49,50°	0,50% GO
h° 1%	20,02°	-11,09°	-14,57°	-17,19°	-47,82°	-51,48°	1,00% GO

gráfico REa001- h°

Tono angular (Δh°=matiz)



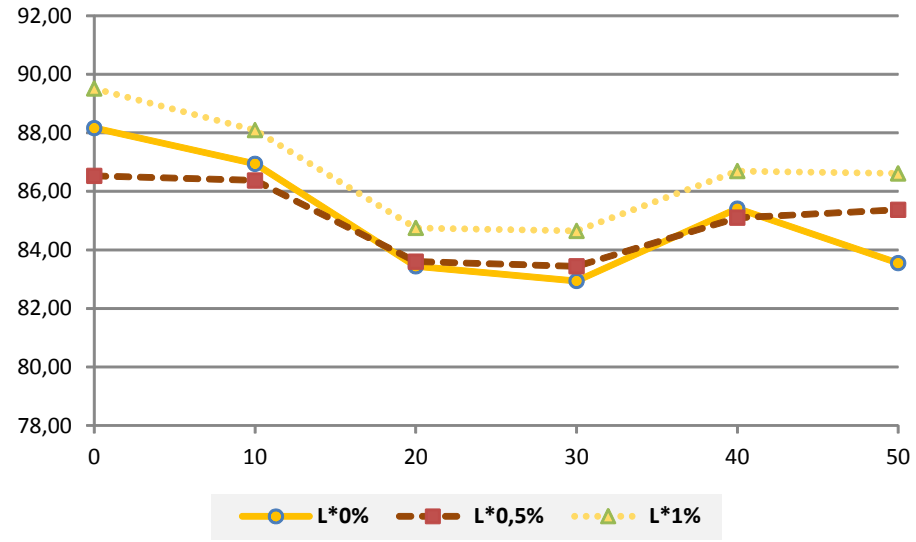
Resina Epoxi con disolvente — Tanda 001

Exposición cámara UV — Gráficos

Muestra de la tanda 001 sometida a la cámara de luz ultravioleta.

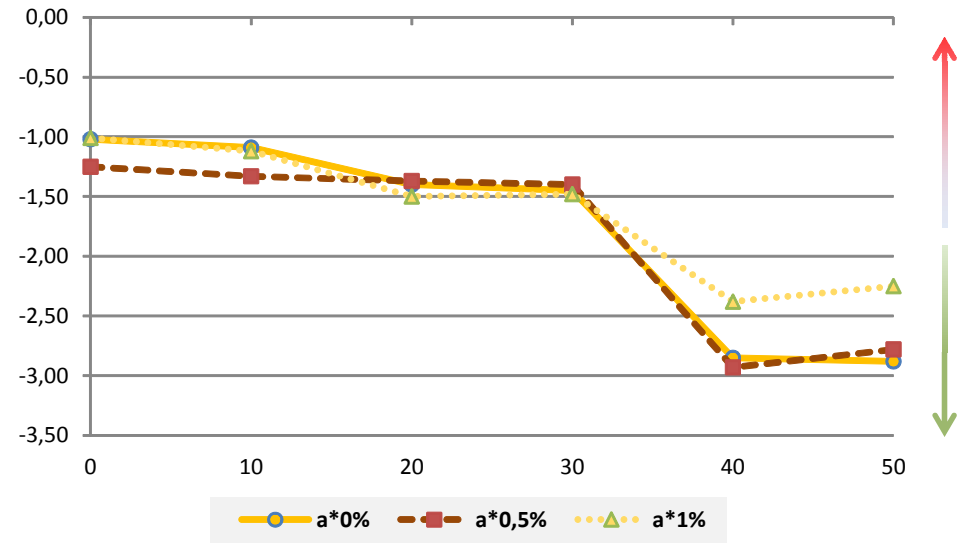
L*	0	10	20	30	40	50	días
L*0%	88,16	86,94	83,44	82,94	85,41	83,55	0,00% rGO
L*0,5%	86,53	86,37	83,60	83,44	85,10	85,37	0,50% rGO
L*1%	89,51	88,09	84,75	84,65	86,69	86,61	1,00% rGO

gráfico REd001-L* — **Luminosidad**



a*	0	10	20	30	40	50	días
a*0%	-1,02	-1,09	-1,40	-1,45	-2,85	-2,88	0,00% rGO
a*0,5%	-1,25	-1,33	-1,37	-1,40	-2,93	-2,78	0,50% rGO
a*1%	-1,01	-1,12	-1,50	-1,48	-2,38	-2,25	1,00% rGO

gráfico REd001-a* — **Tendencia rojo/verde**

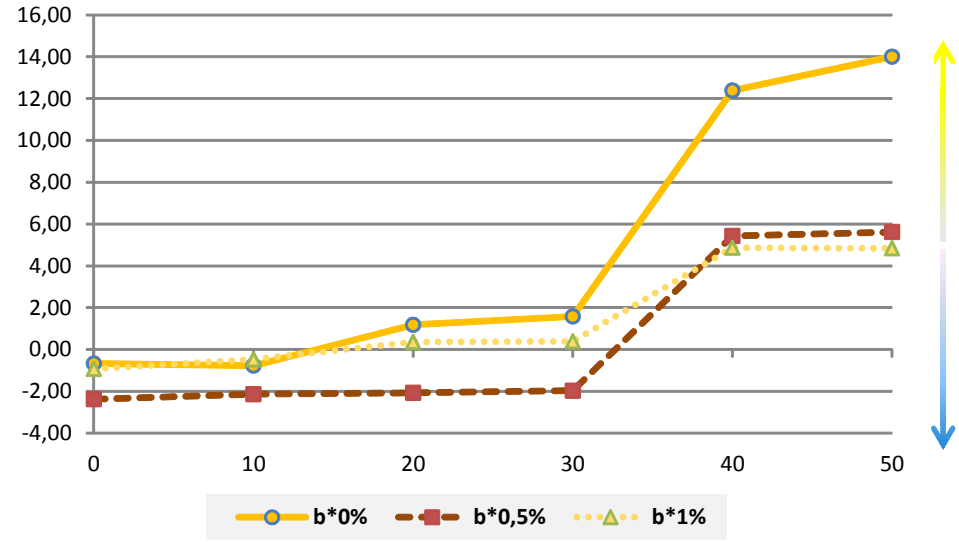


Resina epoxi con disolvente orgánico sometida a la cámara de luz ultravioleta.

b*	0	10	20	30	40	50	días
b*0%	-0,67	-0,77	1,18	1,58	12,39	14,01	0,00% rGO
b*0,5%	-2,38	-2,14	-2,07	-1,97	5,43	5,62	0,50% rGO
b*1%	-0,93	-0,47	0,36	0,39	4,87	4,84	1,00% rGO

gráfico REd001-b*

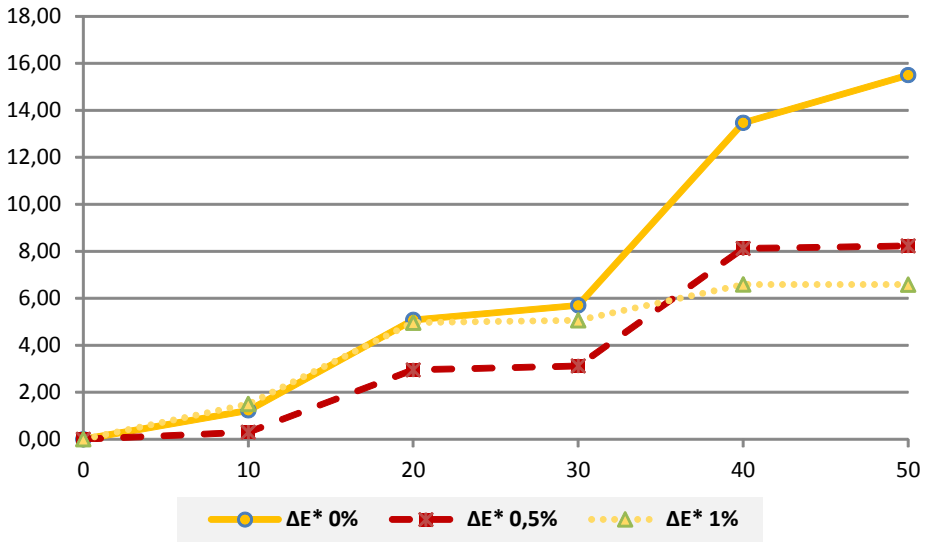
Tendencia amarillo/azul



ΔE*	0	10	20	30	40	50	días
ΔE* 0%	0,00	1,23	5,08	5,70	13,47	15,50	0,00% rGO
ΔE* 0,5%	0,00	0,30	2,95	3,12	8,12	8,23	0,50% rGO
ΔE* 1%	0,00	1,50	4,96	5,06	6,59	6,58	1,00% rGO

gráfico REd001-ΔE

Diferencia color



Resina epoxi con disolvente orgánico sometida a la cámara de luz ultravioleta.

C*	0	10	20	30	40	50	días
C* 0%	1,22	1,33	1,83	2,14	12,71	14,30	0,00% rGO
C* 0,5%	2,69	2,52	2,48	2,42	6,17	6,27	0,50% rGO
C* 1%	1,37	1,21	1,54	1,53	5,42	5,34	1,00% rGO

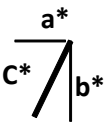
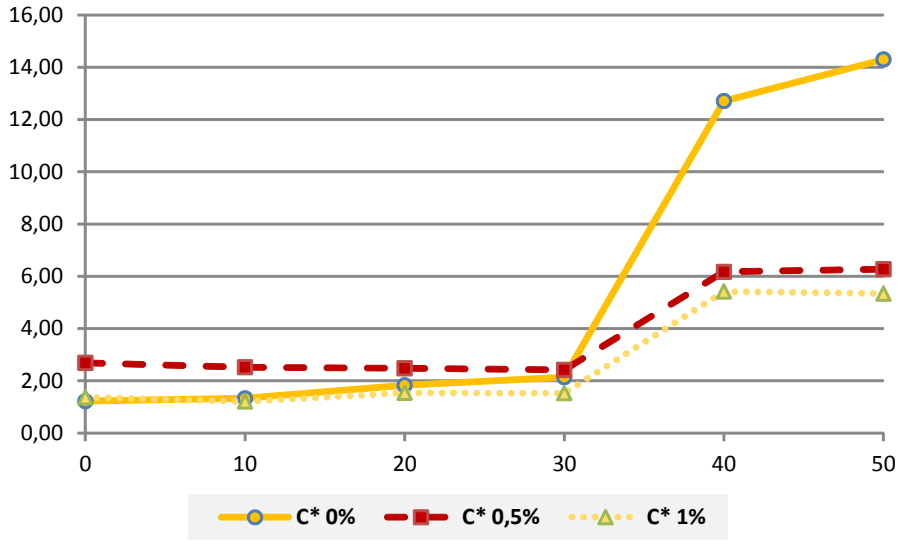


gráfico REd001-C*

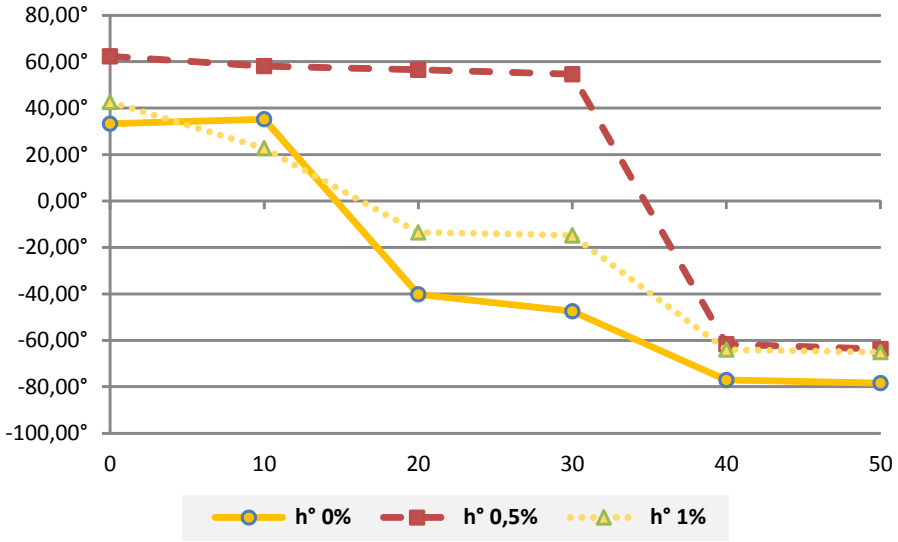
Croma (saturación)



h°	0	10	20	30	40	50	días
h° 0%	33,30°	35,24°	-40,13°	-47,46°	-77,05°	-78,38°	0,00% rGO
h° 0,5%	62,29°	58,14°	56,50°	54,60°	-61,65°	-63,68°	0,50% rGO
h° 1%	42,64°	22,77°	-13,50°	-14,76°	-63,95°	-65,07°	1,00% rGO

gráfico REd001-h°

Tono angular (Δh°=matiz)



Para el análisis de los datos obtenidos de las muestras, tras su exposición a la luz UV, se estudian por separado en función del tipo de dopado (GO y rGO) y en función del porcentaje empleado (0,5% y 1%).

9.1.1.1 Pinturas al agua dopadas con un 0,5% de GO en peso. Exposición a luz UV.

Los resultados obtenidos del ensayo de exposición a la luz UV, durante 50 días (1200 h), señalan una evolución favorable en la luminosidad (L*), como resultado de la aplicación del GO[171].

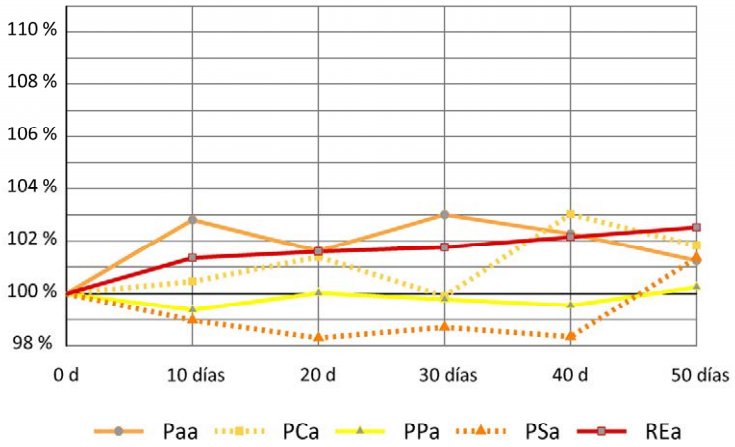


Gráfico 9.1 –Gráfico L comporativo de las muestras dopadas con un 0,5% en peso de GO con respecto a las muestras sin dopar.*

Si bien la mejora es moderada alcanzando porcentajes de 1,25% (Paa, pintura acrílica al agua), 1,82% (PCa, pintura a la cal al agua), 0,25% (PPa, pintura de poliuretano al agua), 1,36% (PSa, pintura de silicato al agua) y 2,52%(REa, resina epoxi al agua). Superando en todos los casos a las muestras de pintura sin reforzar.

Se comprueba como todas las muestras tienden a cambiar de color hacia el verde (a*)[172] y alejarse del amarillo (b*)[173], siendo este último factor muy importante en el estudio del comportamiento de las pinturas, ya que indican el proceso de degradación que van teniendo ante el efecto de la luz UV y su reacción según la composición de cada una.

[171] Ver gráficos Paa001-L*, PCa001-L*, PPa001-L*, PSa001-L* y REa001-L*.
[172] Ver gráficos Paa001-a*, PCa001-a*, PPa001-a*, PSa001-a* y REa001-a*.
[173] Ver gráficos Paa001-b*, PCa001-b*, PPa001-b*, PSa001-b* y REa001-b*.

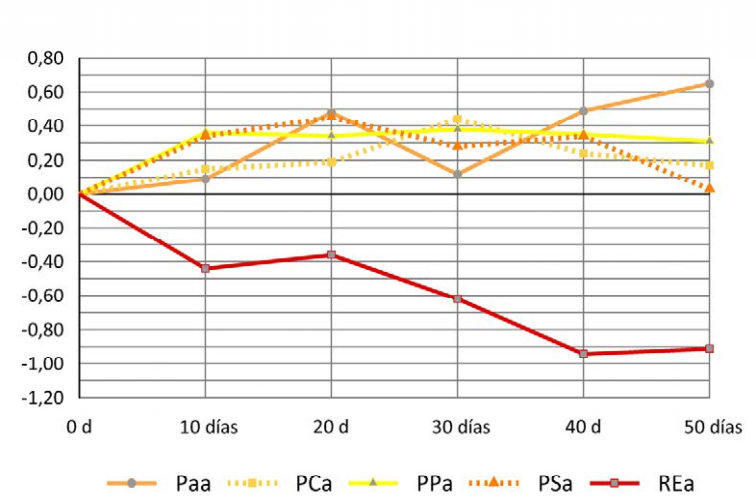


Gráfico 9.2 –Gráfico b comporativo de las muestras dopadas con un 0,5% en peso de GO con respecto a las muestras sin dopar.*

En el gráfico 9.2, que recoge las diferencias en valores absolutos, se observa una tendencia hacia el azul (valor positivo) en las muestras reforzadas de Paa (pintura acrílica al agua), PCa (pintura a la cal al agua), PPa (pintura de poliuretano al agua) y PSa (pintura al silicato al agua), quedando por debajo la muestra de REa (resina epoxi al agua).

Los valores ΔE* (diferencia de color[174]) recogidos en la tabla 9.1, no se diferencian en gran medida del valor patrón, siendo el valor de REa el que más se distancia a 0,57 de la muestra sin dopar, tras 50 días de exposición.

ΔE*	*Paa*	*PCa*	*PPa*	*PSa*	*REa*
0%	1,50	0,80	1,30	1,90	1,85
0,5%	0,72	1,05	1,52	0,67	2,37

Tabla 9.1 –Comparativa de los valores ΔE, expuestos a la luz UV, de las muestras sin reforzar y las reforzadas con un 0,5% de GO en peso.*

Los valores de la variación de 0 a 50 días para la C*(saturación[175]) son:

C*	*Paa*	*PCa*	*PPa*	*PSa*	*REa*
0%	-0,10	0,26	0,19	-0,33	1,21
0,5%	0,53	0,35	0,58	-0,29	1,04

Tabla 9.2 –Comparativa de la diferencia de 0 a 50 días de los valores C, expuestos a la luz UV, de las muestras sin reforzar y las reforzadas con un 0,5% de GO en peso.*

[174] Ver gráficos Paa001-ΔE, PCa001- ΔE* , PPa001- ΔE* , PSa001- ΔE* y REa001- ΔE*.
[175] Ver gráficos Paa001-C*, PCa001- C* , PPa001- C* , PSa001- C* y REa001- C*.

Se comprueba que la luz UV no afecta en gran medida a la saturación, para las muestras con un contenido de GO del 0,5% en peso, siendo los valores de modificación del día inicial del ensayo con respecto al día 50 muy parecidos.

Y los de h°(matiz)[176]:

h°	*Paa*	*PCa*	*PPa*	*PSa*	*REa*
0%	-1,27°	17,27°	6,20°	2,77°	-11,13°
0,5%	3,42°	23,44°	3,92°	15,48°	-70,73°

Tabla 9.3 –Comparativa de la diferencia de 0 a 50 días de los valores h°, expuestos a la luz UV, de las muestras sin reforzar y las reforzadas con un 0,5% de GO en peso.

La exposición a la luz UV sí que afecta al matiz de algunas pinturas:

- PCa (pintura a la cal al agua), le afecta tanto a la muestra sin reforzar como la reforzada con 0,5% de GO.

- PSa (pintura al silicato al agua), afecta exclusivamente al matiz de la muestra reforzada.

- REa (resina epoxi al agua), afecta a ambas muestras, pero en gran medida a la que contiene GO.

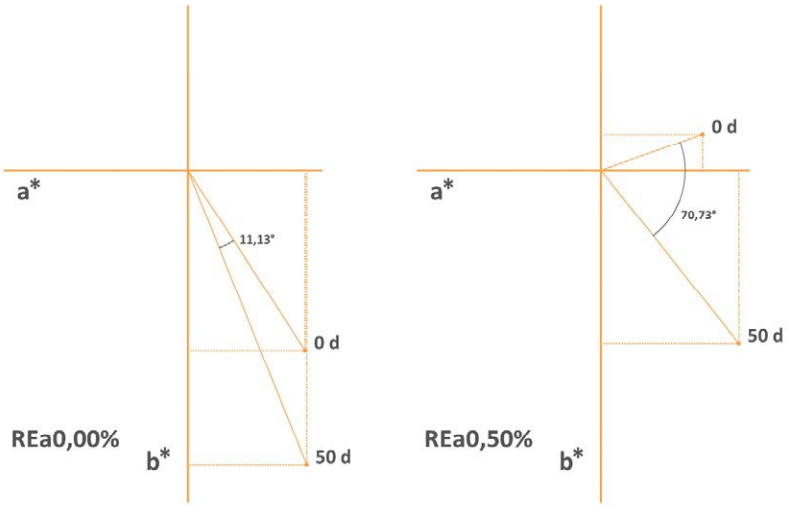


Gráfico 9.3 –Gráfico de la evolución de los parámetros (a; b*) de la pintura REa sin reforzar a los 0 y a los 50 días (izda.) y de la pintura REa con un 0,5% de GO a los 0 y a los 50 días.*

[176] Ver gráficos Paa001-h°, PCa001- h° , PPa001- h° , PSa001- h° y REa001- h°.

9.1.1.2 Pinturas al agua dopadas con un 1% de GO en peso. Exposición a luz UV.

El estudio de la luminosidad (L*) en las muestras dopadas con un 1% de GO en peso presentan el siguiente gráfico, con respecto a las muestras sin dopar:

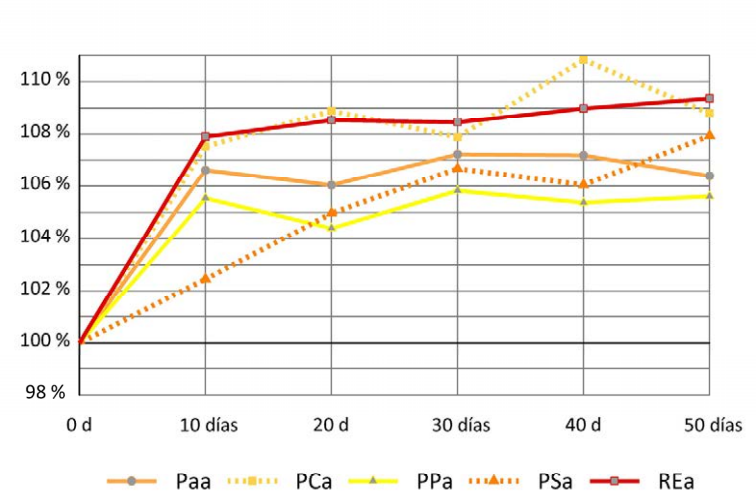


Gráfico 9.4 –Gráfico L comparativo de las muestras dopadas con un 1% en peso de GO con respecto a las muestras sin dopar.*

Como en el caso para el refuerzo con 0,5% de GO, todas las muestras mejoran en luminosidad, pero esta vez en mayor medida que antes, Paa un 6,40%, PCa un 8,81%, PPa un 5,62%, PSa un 7,94% y para REa un 9,37%. Siendo en los dos casos el mayor porcentaje de aumento de luminosidad para la resina epoxi al agua.

Todas las muestras con 1% de GO en peso tienden ligeramente hacia el verde.

La tendencia amarillo/azul se aprecia en el siguiente gráfico de valores absolutos:

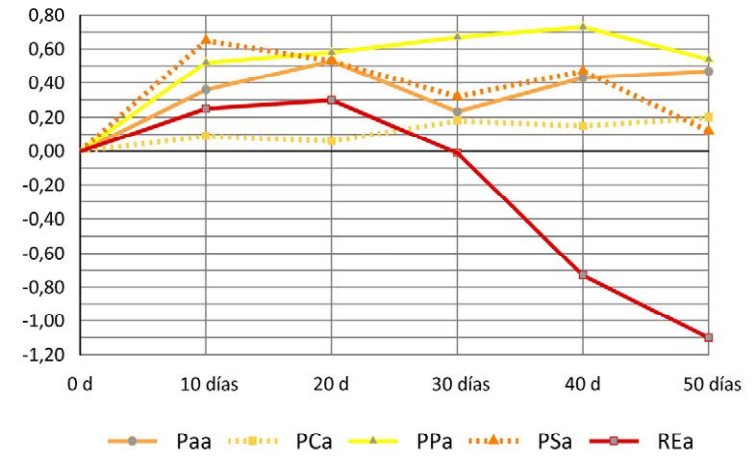


Gráfico 9.5 –Gráfico b comparativo de las muestras dopadas con un 1% en peso de GO con respecto a las muestras sin dopar.*

En este caso todas las muestras, a excepción de la resina epoxi, tienden hacia el azul alejándose del amarillo.

Los valores obtenidos de ΔE* son:

ΔE*	*Paa*	*PCa*	*PPa*	*PSa*	*REa*
0%	1,50	0,80	1,30	1,90	1,85
1%	3,55	6,23	3,49	4,08	7,00

Tabla 9.4 –Comparativa de los valores ΔE, expuestos a la luz UV, de las muestras sin reforzar y las reforzadas con un 1% de GO en peso.*

Las diferencias de color aumentan con respecto a las muestras sin dopar y las muestras dopadas con un 0,5% de GO. Comenzando a ser claramente apreciables para aquellos valores superiores a 5 (pintura a la cal y resina epoxi)[177].

Los valores obtenidos para la saturación del color (C*) son:

C*	*Paa*	*PCa*	*PPa*	*PSa*	*REa*
0%	-0,10	0,26	0,19	-0,33	1,21
1%	0,38	0,47	0,83	-0,45	1,31

Tabla 9.5 –Comparativa de la diferencia de 0 a 50 días de los valores C, expuestos a la luz UV, de las muestras sin reforzar y las reforzadas con un 1% de GO en peso.*

Siendo, como en el caso para las muestras reforzadas con un 0,5%, valores muy parecidos, por lo que la saturación del color apenas se ve afectada.

Los valores obtenidos para el matiz (h°) son:

h°	*Paa*	*PCa*	*PPa*	*PSa*	*REa*
0%	-1,27°	17,27°	6,20°	2,77°	-11,13°
1%	0,98°	15,38°	3,38°	9,09°	-71,50°

Tabla 9.6 –Comparativa de la diferencia de 0 a 50 días de los valores h°, expuestos a la luz UV, de las muestras sin reforzar y las reforzadas con un 1% de GO en peso.

La resina epoxi presenta un matiz muy cambiado tras su exposición a la luz UV, el resto de las muestras se comporta como las muestras sin dopar.

[177] Para valores ΔE*<5 la diferencia de color de dos muestras es apenas perceptible para el ojo. La norma UNE 48103:2014 de colores normalizados compara los valores RAL y UNE hasta un valor máximo de ΔE* = 5,8. Sin embargo, la *American Association of Textile Chemist and Colorist* establece este límite en ΔE = 3.

9.1.1.3 Pinturas con disolvente dopadas con un 0,5% de rGO en peso. Exposición a luz UV.

Se comienza por analizar la evolución de la luminosidad, obteniéndose lo siguiente:

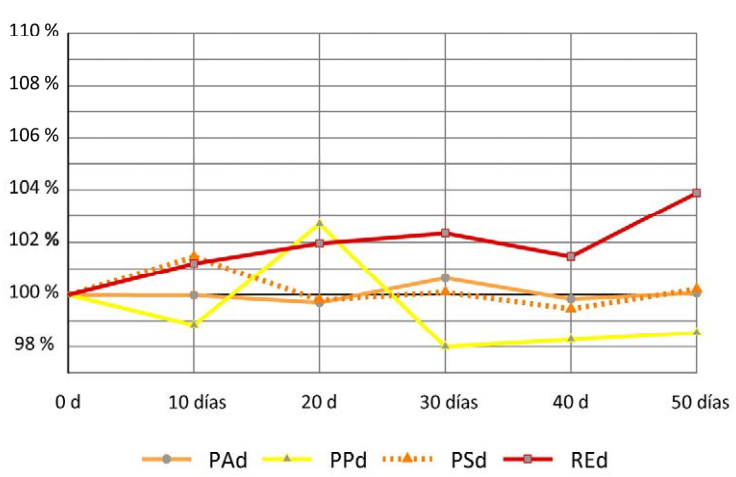


Gráfico 9.6 –Gráfico L comparativo de las muestras dopadas con un 0,5% en peso de rGO con respecto a las muestras sin dopar.*

Se observa como sólo la muestra REd (resina epoxi con disolvente) aumenta la luminosidad con respecto a la muestra sin reforzar[178].

Como en los casos anteriores, las muestras tienden al verde cuando se analiza el parámetro a*.

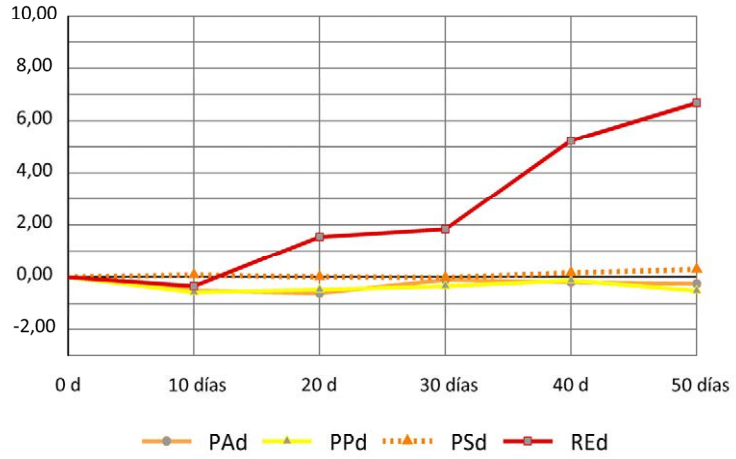


Gráfico 9.7 –Gráfico b comparativo de las muestras dopadas con un 0,5% en peso de rGO con respecto a las muestras sin dopar.*

[178] El pico que se observa a los 20 días de exposición de la muestra sin reforzar, para la muestra PPd (pintura al poliuretano con disolvente), es ajeno a la gráfica global de la muestra, por lo que puede ser debido a un error en la medición tomada ese día (ver gráfico PPd001-L*).

Con respecto al parámetro b* (tendencia azul/amarillo), el gráfico comparativo de valores absolutos indica que prácticamente todas las muestras mantienen una homogeneidad con las muestras sin reforzar excepto para REd (resina epoxi con disolvente), que sí presenta una tendencia clara a alejarse del amarillo. Si se analiza el gráfico REd001-b*, se observa una fuerte evolución hacia el amarillo de la muestra sin reforzar a partir de los 40 días, lo que incide en la mejora de la muestra reforzada a partir de ese día.

Estudio de la diferencia de color (ΔE):

ΔE*	*PAd*	*PPd*	*PSd*	*REd*
0%	2,50	1,49	0,64	15,50
0,5%	2,31	1,42	0,34	8,23

Tabla 9.7 –Comparativa de los valores ΔE, expuestos a la luz UV, de las muestras sin reforzar y las reforzadas con un 0,5% de rGO en peso.*

Excepto para los valores de REd, que se ven muy afectadas ante los efectos de la luz UV, las demás muestras presentan unos valores estables, tanto las que no están reforzadas como las que sí lo están.

Para los valores de la cromaticidad se tiene:

C*	*PAd*	*PPd*	*PSd*	*REd*
0%	-0,76	-0,51	0,29	13,08
0,5%	0,17	0,54	0,08	3,58

Tabla 9.8 –Comparativa de la diferencia de 0 a 50 días de los valores C, expuestos a la luz UV, de las muestras sin reforzar y las reforzadas con un 0,5% de rGO en peso.*

Como en los parámetros anteriores se observa un cambio muy brusco para la saturación de la musetra REd, mientras que el resto apenas se ven afectadas.

Con respecto a los cambios en el matiz se tiene:

h°	*PAd*	*PPd*	*PSd*	*REd*
0%	17,27°	101,78°	-4,98°	-111,68°
0,5%	23,44°	11,15°	-3,72°	-125,97°

Tabla 9.9 –Comparativa la diferencia de 0 a 50 días de los valores h°, expuestos a la luz UV, de las muestras sin reforzar y las reforzadas con un 0,5% de rGO en peso.

Se aprecia un gran cambio en la muestra PPd (pintura de poliuretano con disolvente) sin dopar, debido a su fuerte tendencia al rojo (parámetro a*, ver gráfico PPd001-a*) y en REd, tanto en la dopada como en la que no lo está.

9.1.1.4 Pinturas con disolvente dopadas con un 1% de rGO en peso. Exposición a luz UV.

La comparativa de la luminosidad para las distintas muestras nos da el siguiente gráfico:

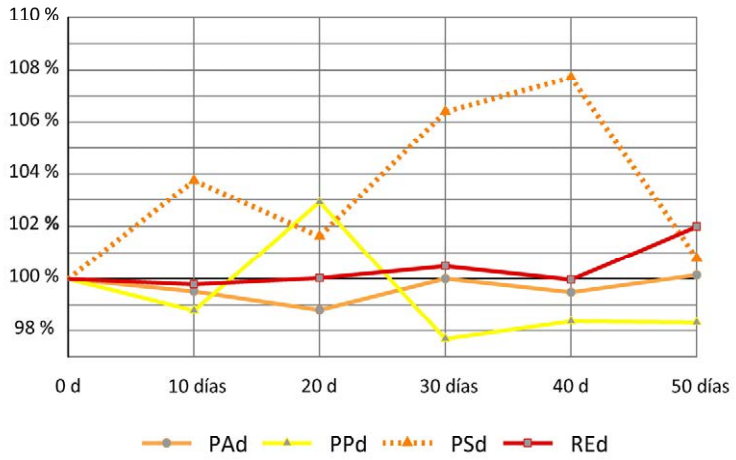


Gráfico 9.8 –Gráfico L comporativo de las muestras dopadas con un 1% en peso de rGO con respecto a las muestras sin dopar.*

El gráfico presenta una evolución favorable en la luminosidad de la pintura PSd (pintura al silicato con disolvente) que decae al final, quedando en una luminosidad parecida a la de la muestra con un 0% de rGO. Siendo el mismo resultado final para las otras muestras de pinturas. La que más luminosidad alcanza es la REd con un 1,99%.

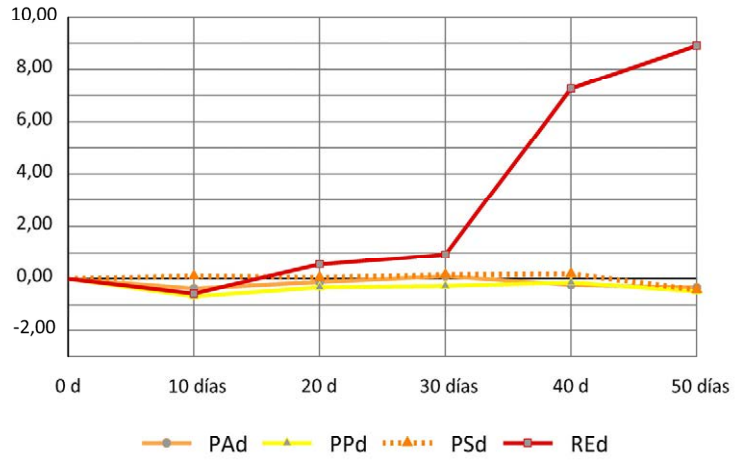


Gráfico 9.9 –Gráfico b comporativo de las muestras dopadas con un 1% en peso de rGO con respecto a las muestras sin dopar.*

También se observa un aumento en el parámetro b* de la muestra REd reforzada con un 1% de rGO en peso, mientras que el resto de las muestras se mantienen homogéneas, para valores absolutos con respecto a las que están sin reforzar.

Para un 1% de rGO en peso se tiene para la diferencia de color:

ΔE*	*PAd*	*PPd*	*PSd*	*REd*
0%	2,50	1,49	0,64	15,50
1%	2,20	1,59	0,42	6,58

Tabla 9.10 –Comparativa de los valores ΔE, expuestos a la luz UV, de las muestras sin reforzar y las reforzadas con un 1% de rGO en peso.*

Todos lo valores son parecidos, sin grandes cambios, excepto para la muestra de pintura REd, siendo un valor muy alto para la muestra sin reforzar.

Los valores de C* obtenidos resultaron:

C*	*PAd*	*PPd*	*PSd*	*REd*
0%	-0,76	-0,51	0,29	13,08
1%	0,28	0,58	-0,22	3,97

Tabla 9.11 –Comparativa de la diferencia de 0 a 50 días de los valores C, expuestos a la luz UV, de las muestras sin reforzar y las reforzadas con un 1% de rGO en peso.*

Vuelve a ser la muestra REd sin reforzar la que presenta una mayor variación.

Para el matiz se tiene:

h°	*PAd*	*PPd*	*PSd*	*REd*
0%	17,27°	101,78°	-4,98°	-111,68°
1%	15,38°	10,93°	-28,31°	-107,71°

Tabla 9.12 –Comparativade la diferencia de 0 a 50 días de los valores h°, expuestos a la luz UV, de las muestras sin reforzar y las reforzadas con un 1% de rGO en peso.

Se aprecia un cambio importante en el matiz sin dopar de PPd (ya señalado en el apartado anterior) y unos cambios muy significativos en REd.

9.1.2 Análisis e interpretación de los resultados de la exposición a la luz UV

Los resultados obtenidos ofrecen dos tipos de comportamiento en función de la variante de grafeno empleado, es decir, por un lado se tienen las pinturas al agua reforzadas con GO y por otro lado se tienen las pinturas cuyo disolvente es de naturaleza orgánica y se encuentran reforzadas con rGO.

Las macromoléculas naturales o sintéticas cuando son sometidas a los agentes ambientales sufren una amplia gama de procesos físicos y reacciones químicas. Siendo el más importante mecanismo de degradación la luz ultravioleta, ya que aporta energía a las moléculas y cuando esta energía es superior a la de enlace de las moléculas, provoca la alteración de su estructura.

Como consecuencia de esto, los polímeros sometidos a la luz UV, absorben dicha energía lo que provoca en ellos un estado de foto-excitación, que da lugar a escisiones de los enlaces y genera radicales libres. Estos radicales libres reaccionan con el oxígeno circundante y provoca la degradación de la pintura (Pappas, 1989).

En los gráficos 9.1 y 9.2, se aprecia como las muestras mezcladas con GO y sometidas a la luz UV manifiestan una evolución en el aumento del parámetro L*, en todas las muestras reforzadas con GO, tanto en valor absoluto como en valor relativo con respecto a las muestras sin reforzar. Por lo tanto, para el primer grupo de pinturas se observa un claro aumento de la luminosidad en todos los casos, siendo mayor cuanto mayor es el porcentaje empleado de GO.

Una muestra de pintura que no esté reforzada con GO se verá afectada por la luz UV, pero cuando sí lo está, la luz UV que proyectamos sobre la misma es absorbida por las láminas de GO extendidas homogéneamente dentro de la matriz polimérica, provocando dos efectos. El primero se produce durante la absorción de la luz ultravioleta por el GO, que actúa como un apantallamiento físico de la luz, al absorber los fotones y provocar una reacción en la superficie. Esta reacción supone la pérdida de grupos funcionales[179], por lo que se puede teorizar sobre que el GO se transformaría lentamente en rGO, por la energía absorbida durante la exposición.

El segundo efecto, como consecuencia del apantallamiento, supone que la R_p (velocidad de polimeración) se vea alterada por la luz UV, afectando a la movilidad de las especies reactivas, de modo que un gran número de grupos permanecen sin reaccionar atrapados dentro de la red del polímero, disminuyendo los procesos degenerativos (Zhang, 2010).

[179] Ver apdo. 6.2.2 de la tesis.

Cuando estos procesos ocurren, el aglutinante se degrada dejando sueltos las cargas y los pigmentos contenidos en su interior, debido a la pérdida de su poder ligante, lo que se traduce en la formación de polvo sobre la superficie de las pinturas (caleo). Como los pigmentos son de tamaño más pequeño que las cargas, estos son los primeros en desprenderse provocando una pérdida del color (siendo más apreciable en colores intensos) tendiendo a oscurecerse.

Se apreció también, una tendencia hacia el verde (valor a* cada vez más negativo) y hacia el azul (valor b* cada vez más negativo)[180] de las muestras, siendo este último factor muy importante para las pinturas blancas, ya que al tender hacia el azul, evita el amarilleamiento clásico de las mismas durante su envejecimiento. Sólo las muestras REa0,5% y REa1% no tienen una tendencia hacia el azul mejor que la muestra patrón (ver gráficos 9.2 y 9.4) debido a que la luz UV activa en mayor medida las reacciones de foto-polimerización en las pinturas sobrepasando el efecto del GO.

Esto también se atribuye, en el caso de la muestra PSa (que tiende muy poco hacial el azul), a una falta de homogeneización en el extendido del dopante dentro de la matriz. Dicha muestra presentó un cierto grado de tixotropía durante la caracterización de su viscosidad[181], lo que ha dificultado su extendido por la matriz, provocando aglomeraciones de láminas de GO (imagen 9.1).

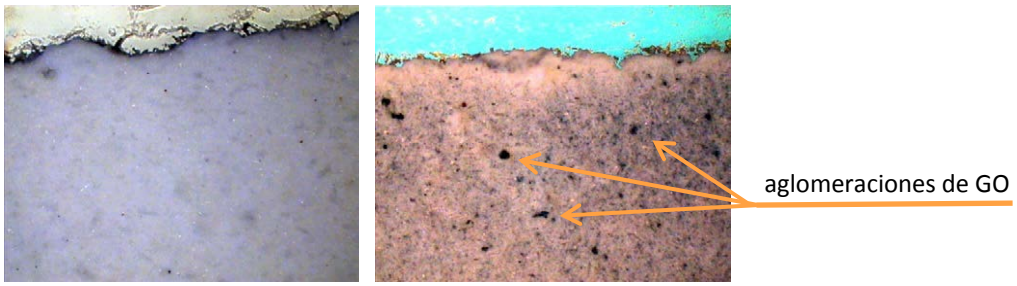


Imagen 9.1 –Micrografías tomadas de la muestra de pintura PSa0% (izda.) y PSa0,5% (dcha.).

Y en el caso de las muestras de resina epoxi, la propia actividad fotocatalítica de las mismas (estas muestras fueron las únicas que dieron positivo en el test de tinción fotocatalítica[182]) unida a la aplicación de luz UV, de forma intensa y continua, podría provocar la cesión de electrones del TiO_2 al GO, reduciéndolo a rGO y generando numerosos radicales libres que favorecen la foto-polimerización en detrimento de la estabilidad del color, dando lugar a la coloración amarillenta de las pinturas.

[180] En los gráficos comparativos 9.2, 9.4, 9.6 y 9.8, un aumento del valor b* se expresa como positivo.

[181] Ver apdo. 7.5 de la tesis.

[182] Ver análisis del ensayo de tinción fotocatalítica, apdo. 9.5.

Estos dos factores se evidencian en la luminosidad de las muestras reforzadas y el comportamiento ante el amarilleamiento, debido a que los efectos de la foto-oxidación se ven atenuados por la presencia de GO, en mayor medida para el porcentaje más alto de refuerzo.

Los valores ΔE*, C* y h°, fueron evolucionando de forma discreta dando como consecuencia resultados homogéneos.

	0% GO	*0,50% GO*	*1,00% GO*
ΔE*	PSa 1,90	REa 2,37	REa 7,00
C*	REa 1,21	REa 1,04	REa 1,31
h°	PCa 17,27°	REa -70,73°	REa -71,50°

Tabla 9.13 –Valores máximos presentes en los tres parámetros ΔE, C* y h°, de las pinturas al agua dopadas con GO y expuestas a la luz UV.*

En la tabla 9.13 se señalan los valores máximos de variación con respecto a las muestras sin haber sido expuestas a la luz UV. Se comprueba como siete de los nueve parámetros, pertenecen a la REa, esto es debido a su alta sensibilidad ante la luz UV.

En el segundo grupo de pinturas, con disolvente orgánico y reforzadas con rGO, se aprecia también un mejor comportamiento ante la luminosidad que las muestras sin reforzar, excepto para la muestra PPd en que empeora con respecto a PPd0%.

El rGO presenta una estructura más irregular que el GO con un mayor número de vacantes y defectos estructurales, por lo que el apantallamiento es menor, de hecho los valores de mejora son inferiores a la media obtenida en pinturas al agua.

Los procesos de disminución de R_p, son los mismos que para las pinturas al agua, pero con la diferencia de la falta de dispersión observada en el ensayo del zetámetro, por lo que la homogeneización del dopante en la matriz influye en estas pinturas de forma decisiva.

En el caso de la muestra REd, debido a esta irregular dispersión dentro del aglutinante, provoca un mejor efecto de luminosidad en la muestra REd0,5% (3,89%) que en la REd1% (1,99%).

El parámetro b* presenta resultados discretos para todas las muestras excepto para la REd (tanto REd0,5% como la REd1%), donde se consiguen tendencias muy altas hacia el azul.

La muestra REd no presentaba reacción al test de tinción fotocatalítico, por lo que los procesoso de transmisión de electrones no se dan como en su homóloga, REa.

	0% rGO	0,50% rGO	1,00% rGO
ΔE*	REd 15,50	REd 8,23	REd 6,58
C*	REd 13,08	REd 3,58	REd 3,97
h°	REd -111,68°	REd -125,97°	REd -107,71°

Tabla 9.14 –Valores máximos presentes en los tres parámetros ΔE, C* y h°, de las pinturas con disolvente orgánico dopadas con rGO y expuestas a la luz UV.*

En la tabla de los valores máximos de los parámetros ΔE*, C* y h°, se observa como la pintura REd es la más sensible al ensayo, dando en todos los casos los valores máximos, mientras que las otras muestras no presentan grandes cambios.

La muestra REd1% presenta valores de variación de color más estables que la REd0% y la REd0,5%, lo que implica un mejor comportamiento para valores altos de rGO.

ΔE* → REd0% > REd0,5% > REd1%

9.1.3 Efecto de los ciclos frío-calor/humedad

Los resultados del ensayo al someter las muestras a los ciclos de frío-calor/humedad se presentan a continuación[183].

[183] Los datos relativos a la exposición a la exposición a los ciclos de frío-calor/humedad se reflejan de la página 279 a la 305.

Pintura acrílica al agua — Tanda 003

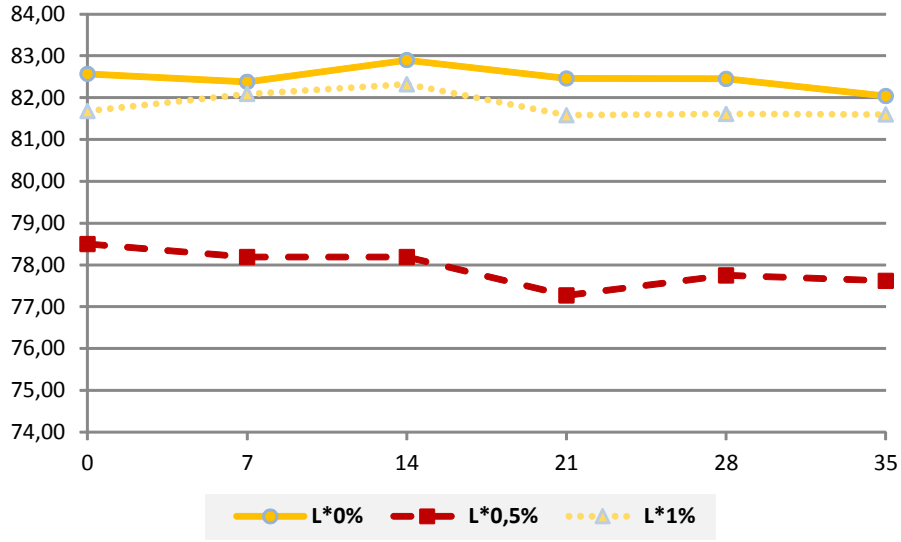
Exposición a la cámara de frío-calor — Gráficos

Muestra de la tanda 003 sometida a los ciclos de frío-calor.

L*	0	7	14	21	28	35	días
L*0%	82,57	82,38	82,90	82,46	82,45	82,04	0,00% GO
L*0,5%	78,50	78,19	78,19	77,27	77,75	77,62	0,50% GO
L*1%	81,68	82,09	82,32	81,58	81,61	81,60	1,00% GO

Luminosidad

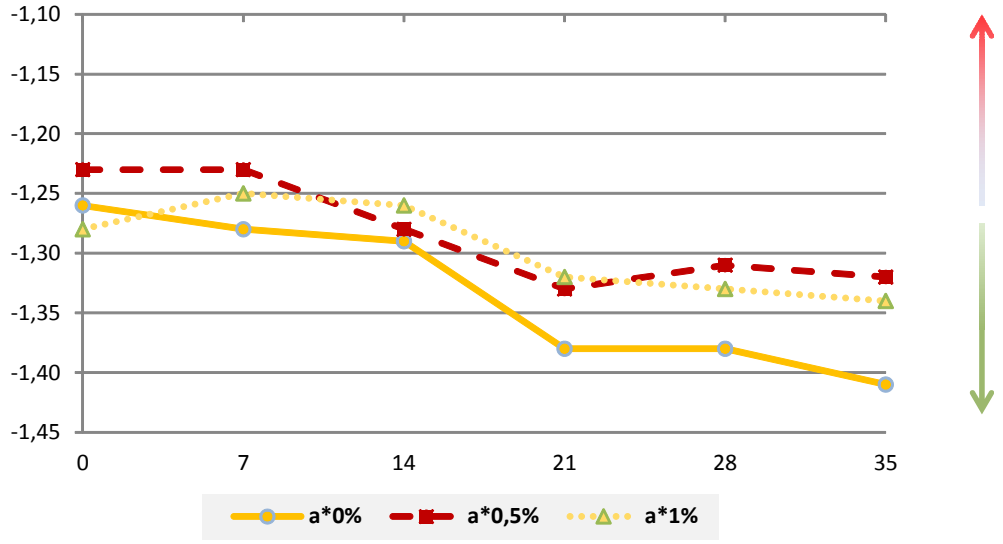
gráfico Paa003-L*



a*	0	7	14	21	28	35	días
a*0%	-1,26	-1,28	-1,29	-1,38	-1,38	-1,41	0,00% GO
a*0,5%	-1,23	-1,23	-1,28	-1,33	-1,31	-1,32	0,50% GO
a*1%	-1,28	-1,25	-1,26	-1,32	-1,33	-1,34	1,00% GO

gráfico Pa003-a*

Tendencia rojo/verde

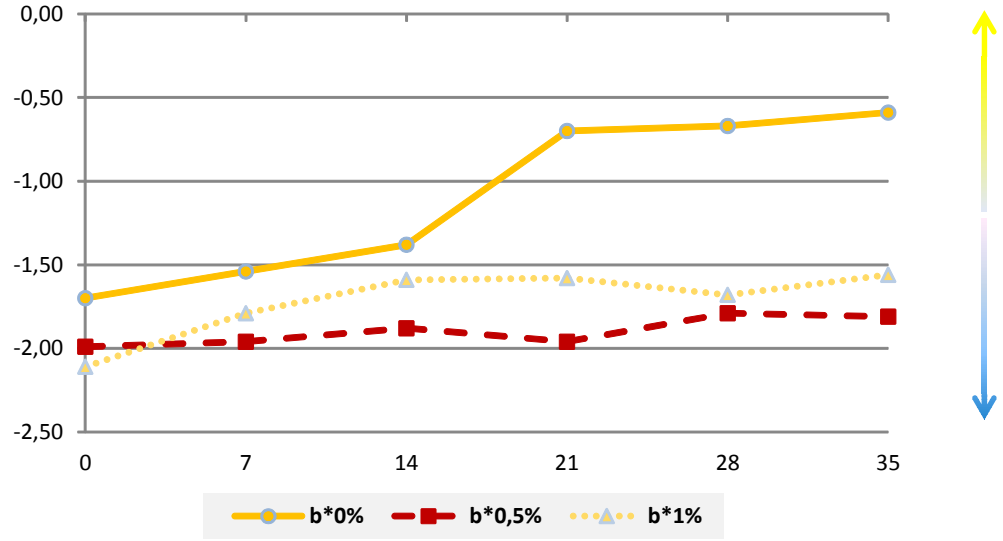


Pintura acrílica al agua sometida a ciclos de frío y calor.

b*	0	7	14	21	28	35	días
b*0%	-1,70	-1,54	-1,38	-0,70	-0,67	-0,59	0,00% GO
b*0,5%	-1,99	-1,96	-1,88	-1,96	-1,79	-1,81	0,50% GO
b*1%	-2,11	-1,79	-1,59	-1,58	-1,68	-1,56	1,00% GO

gráfico Paa003-b*

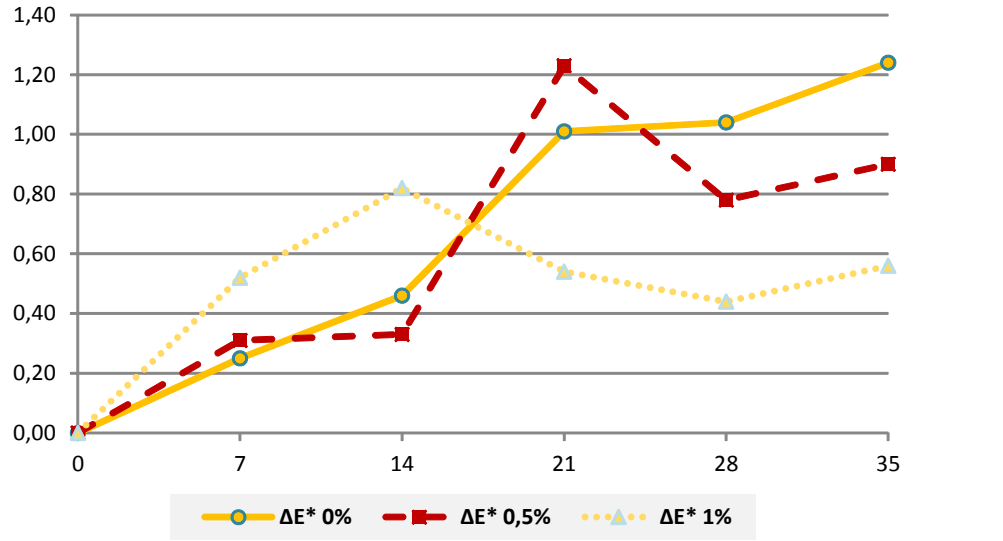
Tendencia amarillo/azul



ΔE*	0	7	14	21	28	35	días
ΔE* 0%	0,00	0,25	0,46	1,01	1,04	1,24	0,00% GO
ΔE* 0,5%	0,00	0,31	0,33	1,23	0,78	0,90	0,50% GO
ΔE* 1%	0,00	0,52	0,82	0,54	0,44	0,56	1,00% GO

Diferencia color

gráfico Paa003-ΔE



Pintura acrílica al agua sometida a ciclos de frío y calor.

C*	0	7	14	21	28	35	días
C* 0%	2,12	2,00	1,89	1,55	1,53	1,53	0,00% GO
C* 0,5%	2,34	2,31	2,27	2,37	2,22	2,24	0,50% GO
C* 1%	2,47	2,18	2,03	2,06	2,14	2,06	1,00% GO

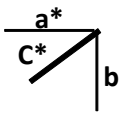
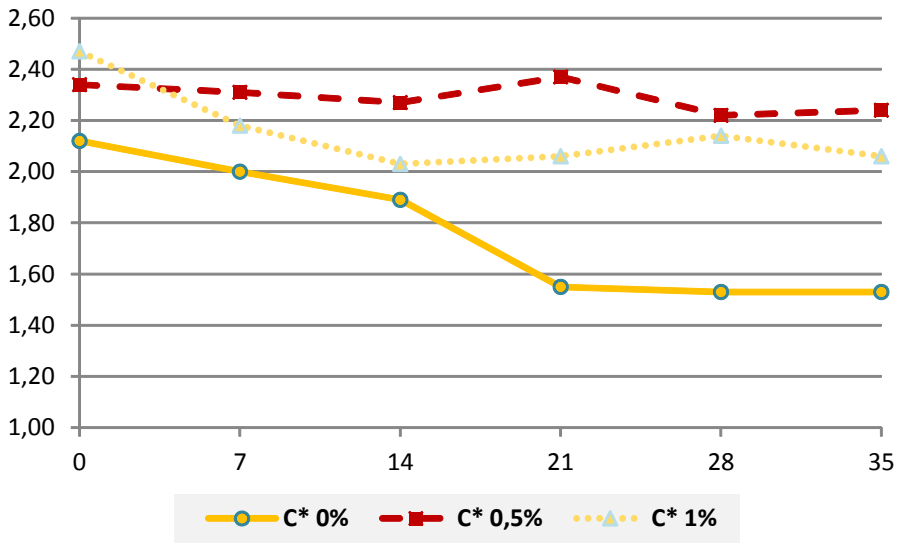


gráfico Paa003-C*

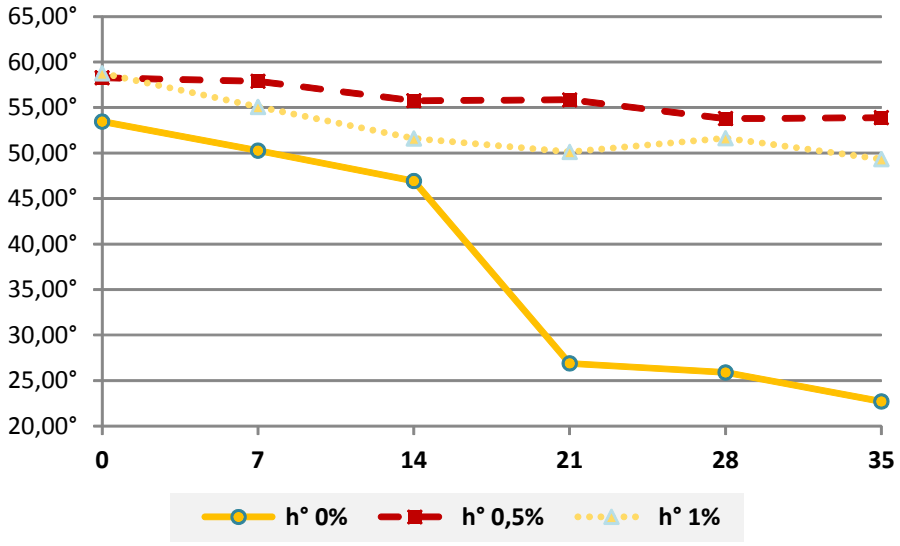
Croma (saturación)



h°	0	7	14	21	28	35	días
h° 0%	53,46°	50,27°	46,93°	26,90°	25,90°	22,71°	0,00% GO
h° 0,5%	58,28°	57,89°	55,75°	55,84°	53,80°	53,90°	0,50% GO
h° 1%	58,76°	55,07°	51,60°	50,12°	51,63°	49,34°	1,00% GO

gráfico Paa003-h°

Tono angular (Δh°=matiz)



Pintura Alquídica con disolvente — Tanda 003

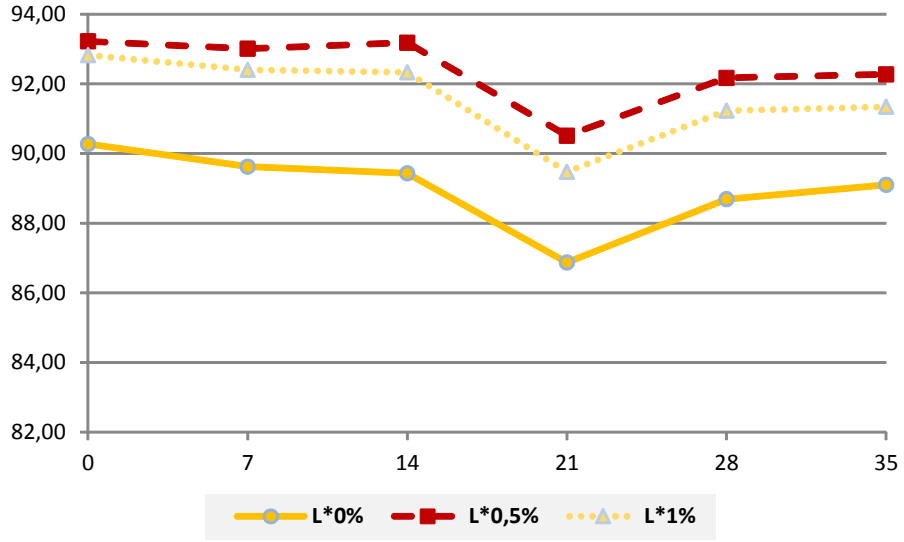
Exposición a la cámara de frío-calor — Gráficos

Muestra de la tanda 003 sometida a los ciclos de frío-calor.

L*	0	7	14	21	28	35	días
L*0%	90,27	89,62	89,43	86,87	88,69	89,10	0,00% rGO
L*0,5%	93,22	93,01	93,18	90,51	92,17	92,27	0,50% rGO
L*1%	92,82	92,40	92,33	89,47	91,23	91,34	1,00% rGO

Luminosidad

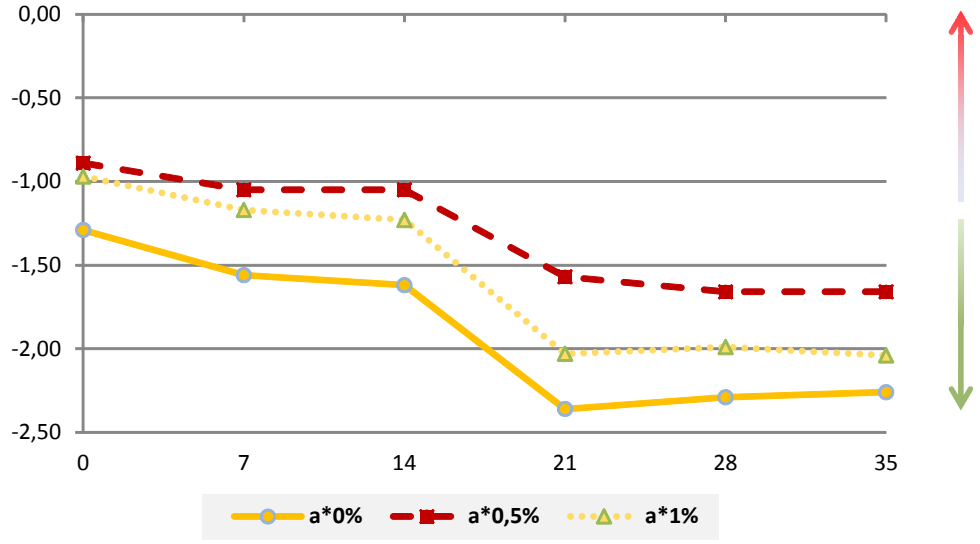
gráfico PAd003-L*



a*	0	7	14	21	28	35	días
a*0%	-1,29	-1,56	-1,62	-2,36	-2,29	-2,26	0,00% rGO
a*0,5%	-0,89	-1,05	-1,05	-1,57	-1,66	-1,66	0,50% rGO
a*1%	-0,97	-1,17	-1,23	-2,03	-1,99	-2,04	1,00% rGO

gráfico PAd003-a*

Tendencia rojo/verde

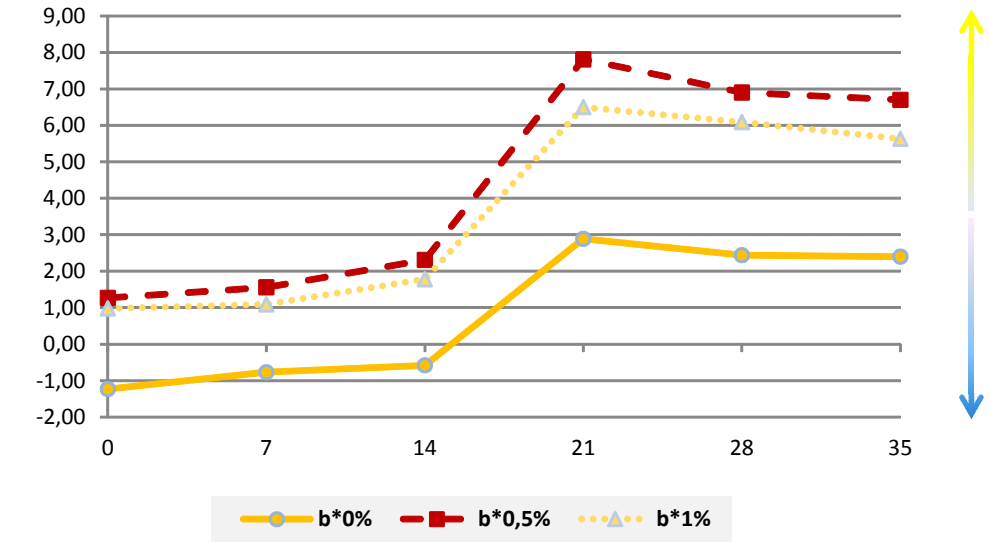


Pintura alquídica con disolvente orgánico sometida a ciclos de frío y calor.

b*	0	7	14	21	28	35	días
b*0%	-1,23	-0,77	-0,58	2,89	2,44	2,40	0,00% rGO
b*0,5%	1,27	1,56	2,31	7,81	6,90	6,70	0,50% rGO
b*1%	0,98	1,09	1,78	6,50	6,09	5,63	1,00% rGO

gráfico PAd003-b*

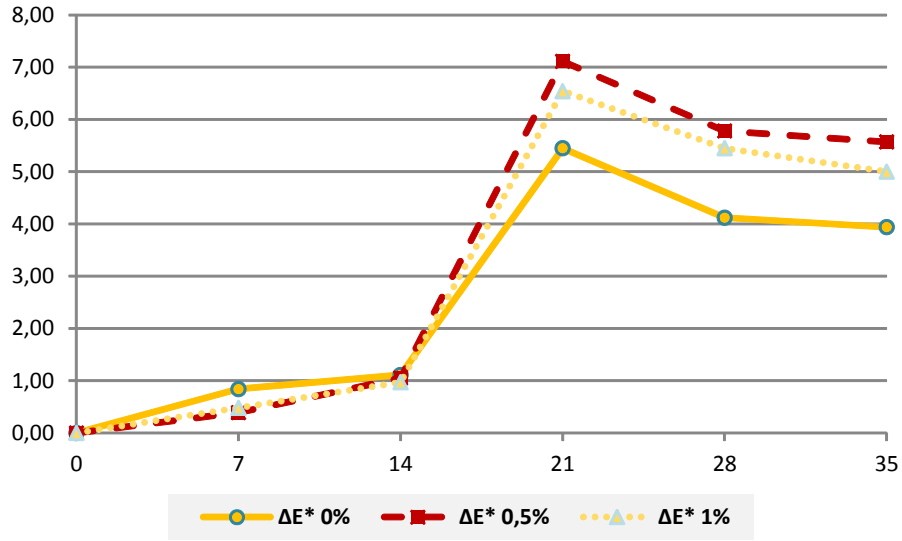
Tendencia amarillo/azul



ΔE*	0	7	14	21	28	35	días
ΔE* 0%	0,00	0,84	1,11	5,45	4,12	3,94	0,00% rGO
ΔE* 0,5%	0,00	0,39	1,05	7,11	5,78	5,57	0,50% rGO
ΔE* 1%	0,00	0,48	0,97	6,54	5,45	5,00	1,00% rGO

Diferencia color

gráfico PAd003-ΔE



Pintura alquídica con disolvente orgánico sometida a ciclos de frío y calor.

C*	0	7	14	21	28	35	días
C* 0%	1,78	1,74	1,72	3,73	3,35	3,30	0,00% rGO
C* 0,5%	1,55	1,88	2,54	7,97	7,10	6,90	0,50% rGO
C* 1%	1,38	1,60	2,16	6,81	6,41	5,99	1,00% rGO

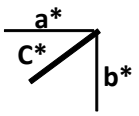
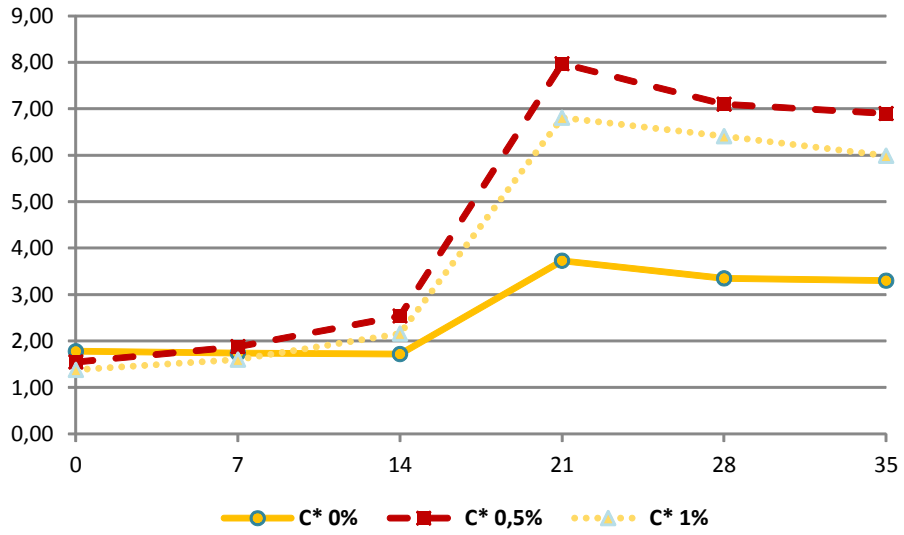


gráfico PAd003-C*

Croma (saturación)



h°	0	7	14	21	28	35	días
h° 0%	43,64°	26,27°	19,70°	-50,76°	-46,82°	-46,72°	0,00% rGO
h° 0,5%	-54,98°	-56,06°	-65,56°	-78,63°	-76,47°	-76,08°	0,50% rGO
h° 1%	-45,29°	-42,97°	-55,36°	-72,66°	-71,90°	-70,08°	1,00% rGO

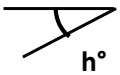
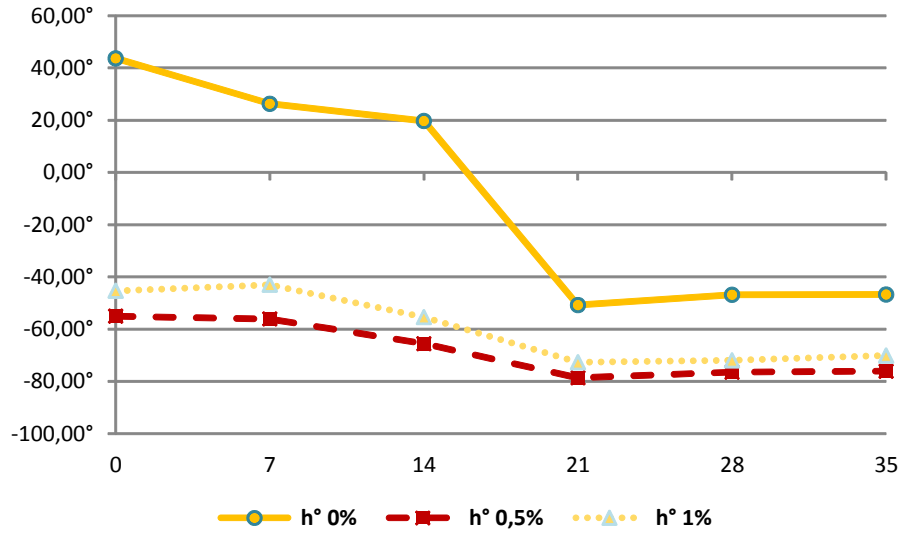


gráfico PAd003- h°

Tono angular (Δh°=matiz)



Pintura a la Cal al agua — Tanda 003

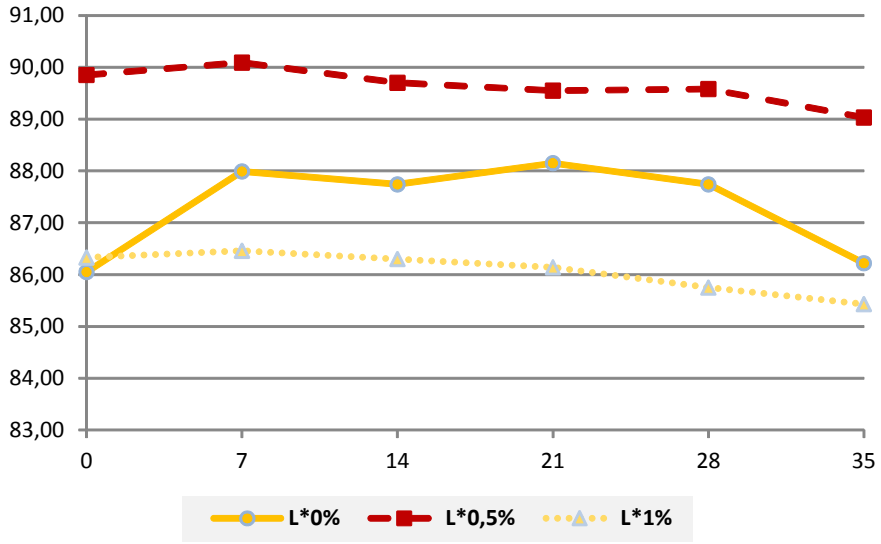
Exposición a la cámara de frío-calor — Gráficos

Muestra de la tanda 003 sometida a los ciclos de frío-calor.

L*	0	7	14	21	28	35	días
L*0%	86,05	87,99	87,74	88,15	87,74	86,22	0,00% GO
L*0,5%	89,85	90,09	89,70	89,55	89,58	89,03	0,50% GO
L*1%	86,33	86,46	86,30	86,14	85,75	85,43	1,00% GO

Luminosidad

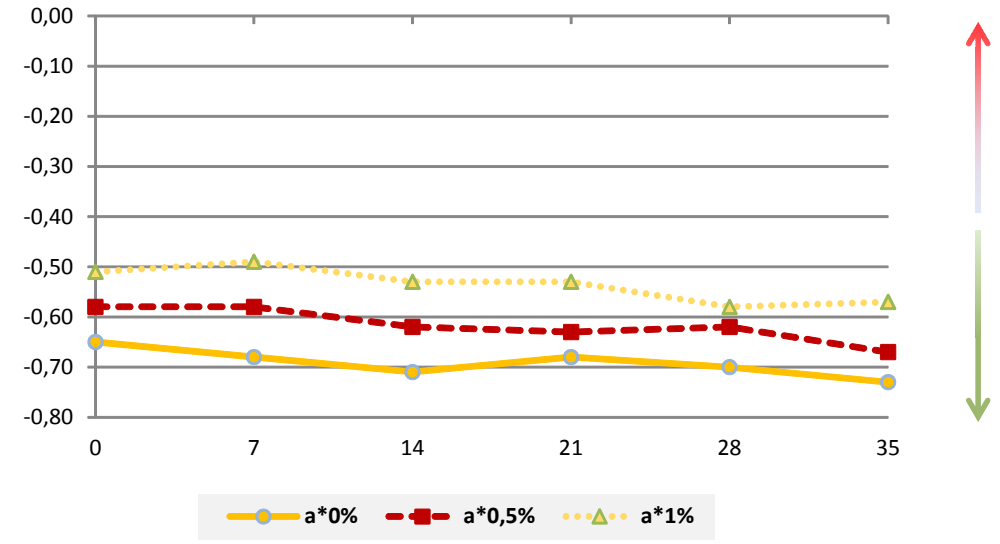
gráfico PCa003-L*



a*	0	7	14	21	28	35	días
a*0%	-0,65	-0,68	-0,71	-0,68	-0,70	-0,73	0,00% GO
a*0,5%	-0,58	-0,58	-0,62	-0,63	-0,62	-0,67	0,50% GO
a*1%	-0,51	-0,49	-0,53	-0,53	-0,58	-0,57	1,00% GO

gráfico PCa003-a*

Tendencia rojo/verde

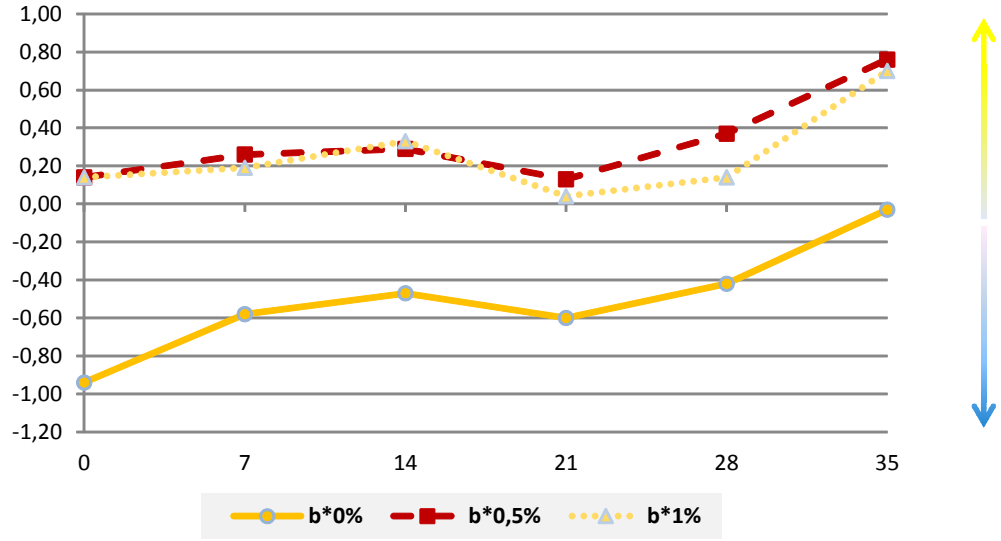


Pintura a la cal al agua sometida a ciclos de frío y calor.

b*	0	7	14	21	28	35	días
b*0%	-0,94	-0,58	-0,47	-0,60	-0,42	-0,03	0,00% GO
b*0,5%	0,14	0,26	0,29	0,13	0,37	0,76	0,50% GO
b*1%	0,14	0,19	0,33	0,04	0,14	0,70	1,00% GO

gráfico PCa003-b*

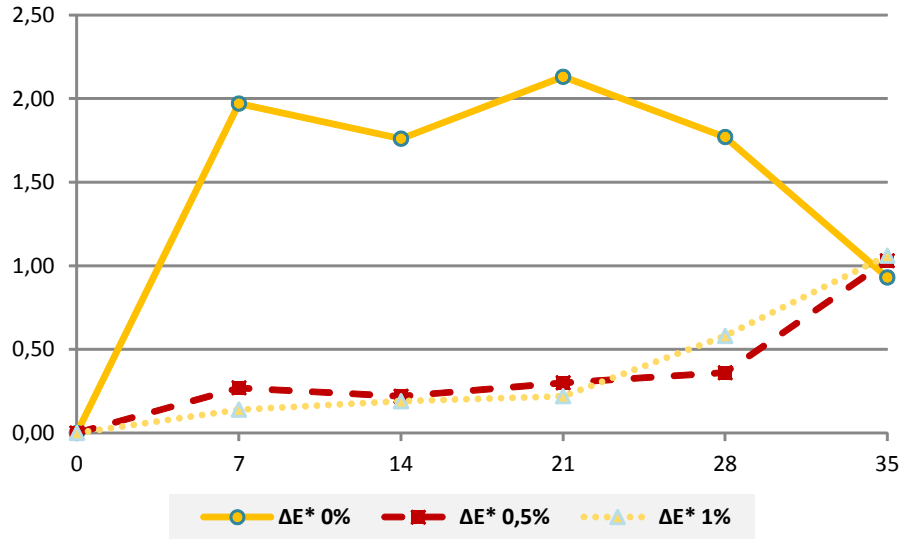
Tendencia amarillo/azul



ΔE*	0	7	14	21	28	35	días
ΔE* 0%	0,00	1,97	1,76	2,13	1,77	0,93	0,00% GO
ΔE* 0,5%	0,00	0,27	0,22	0,30	0,36	1,03	0,50% GO
ΔE* 1%	0,00	0,14	0,19	0,22	0,58	1,06	1,00% GO

gráfico PCa003-ΔE

Diferencia color



Pintura a la cal al agua sometida a ciclos de frío y calor.

C*	0	7	14	21	28	35	días
C* 0%	1,14	0,89	0,85	0,91	0,82	0,73	0,00% GO
C* 0,5%	0,60	0,64	0,68	0,64	0,72	1,01	0,50% GO
C* 1%	0,53	0,53	0,62	0,53	0,60	0,90	1,00% GO

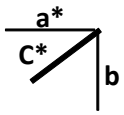
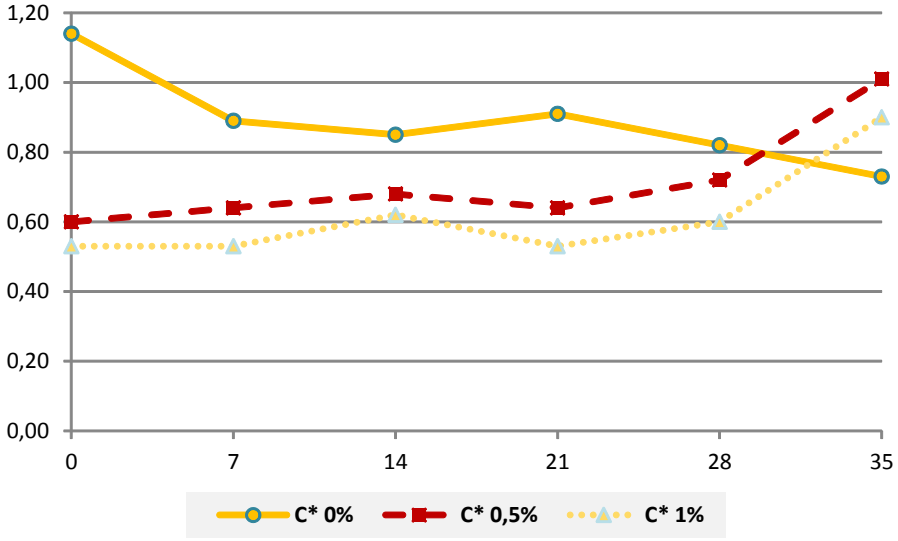


gráfico PCa003-C*

Croma (saturación)



h°	0	7	14	21	28	35	días
h° 0%	55,34°	40,46°	33,50°	41,42°	30,96°	2,35°	0,00% GO
h° 0,5%	-13,57°	-24,15°	-25,07°	-11,66°	-30,83°	-48,60°	0,50% GO
h° 1%	-15,35°	-21,19°	-31,91°	-4,32°	-13,57°	-50,84°	1,00% GO

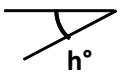
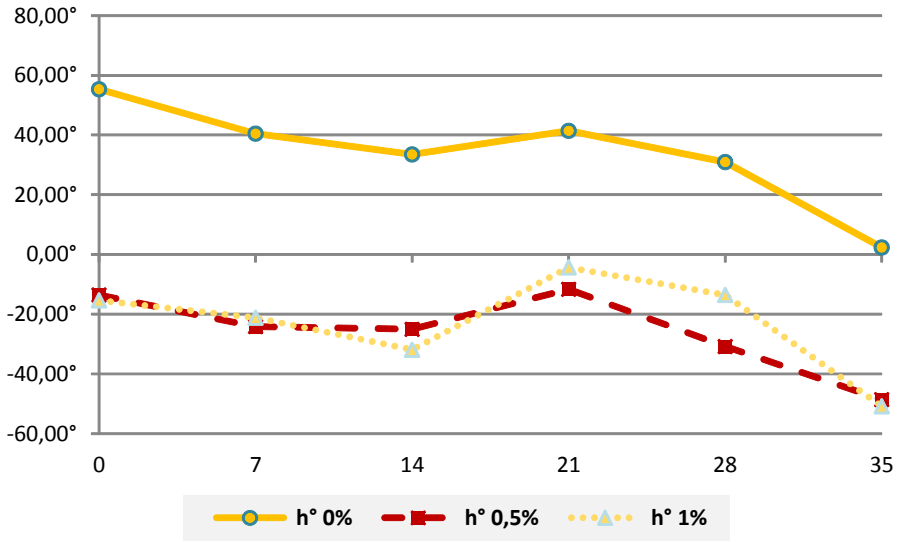


gráfico PCa003-h°

Tono angular (Δh°=matiz)



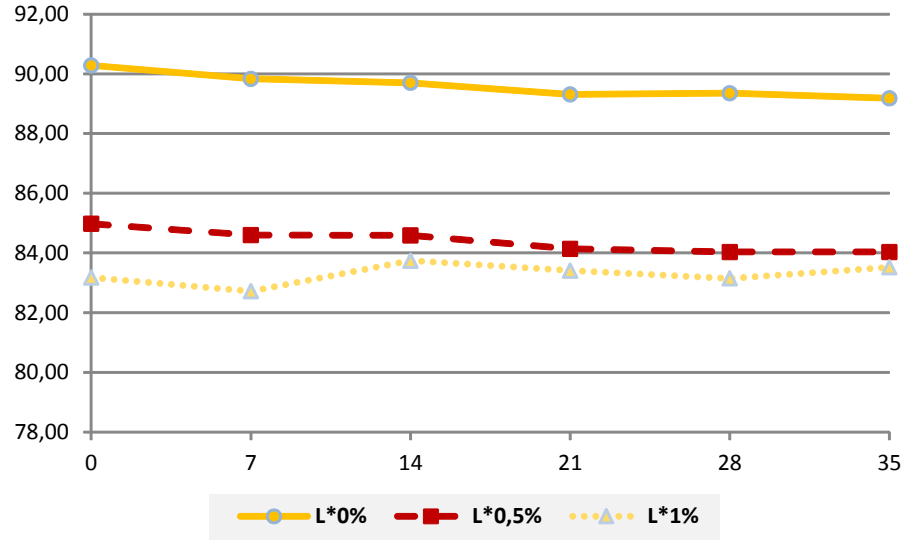
Pintura de Poliuretano al agua — Tanda 003

Exposición a la cámara de frío-calor — Gráficos

Muestra de la tanda 003 sometida a los ciclos de frío-calor.

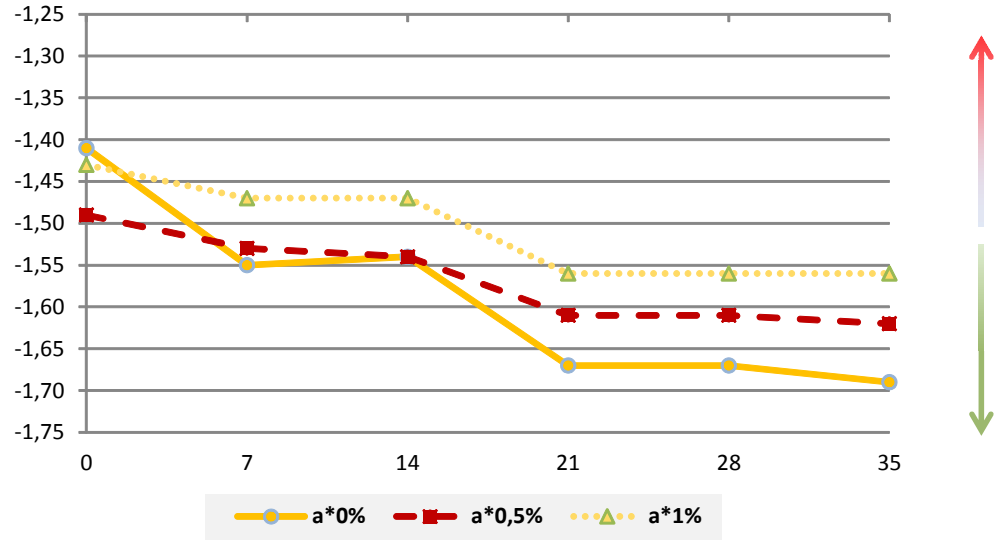
L*	0	7	14	21	28	35	días
L*0%	90,28	89,83	89,70	89,31	89,35	89,18	0,00% GO
L*0,5%	84,98	84,60	84,59	84,14	84,03	84,03	0,50% GO
L*1%	83,18	82,72	83,74	83,41	83,15	83,52	1,00% GO

gráfico PPa003-L* — **Luminosidad**



a*	0	7	14	21	28	35	días
a*0%	-1,41	-1,55	-1,54	-1,67	-1,67	-1,69	0,00% GO
a*0,5%	-1,49	-1,53	-1,54	-1,61	-1,61	-1,62	0,50% GO
a*1%	-1,43	-1,47	-1,47	-1,56	-1,56	-1,56	1,00% GO

gráfico PPa003-a* — **Tendencia rojo/verde**

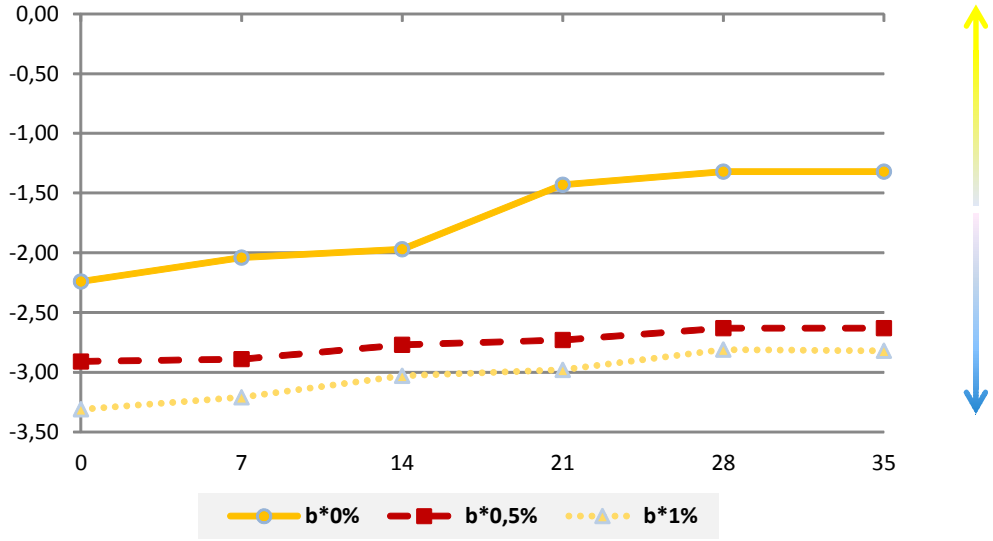


Pintura de poliuretano al agua sometida a los ciclos de frío-calor.

b*	0	7	14	21	28	35	días
b*0%	-2,24	-2,04	-1,97	-1,43	-1,32	-1,32	0,00% GO
b*0,5%	-2,91	-2,89	-2,77	-2,73	-2,63	-2,63	0,50% GO
b*1%	-3,31	-3,21	-3,03	-2,98	-2,81	-2,82	1,00% GO

gráfico PPa003-b*

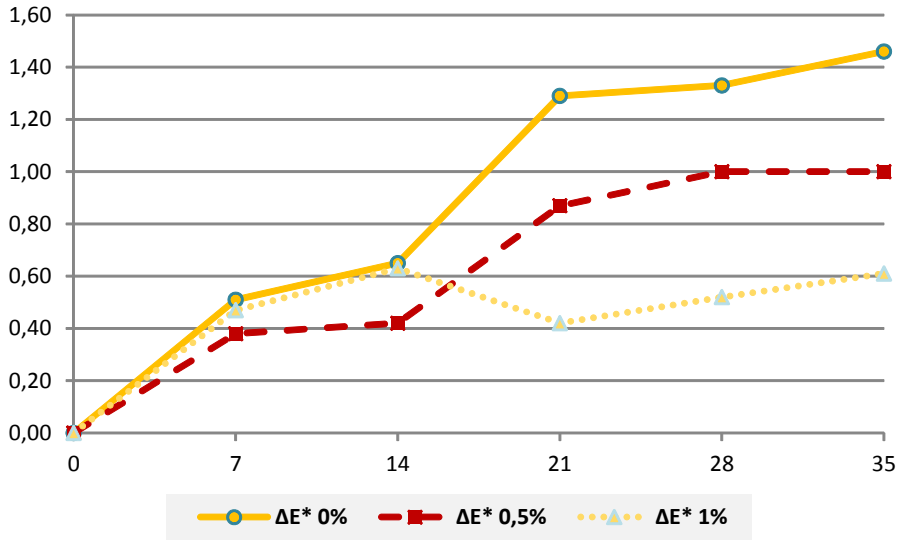
Tendencia amarillo/azul



ΔE*	0	7	14	21	28	35	días
ΔE* 0%	0,00	0,51	0,65	1,29	1,33	1,46	0,00% GO
ΔE* 0,5%	0,00	0,38	0,42	0,87	1,00	1,00	0,50% GO
ΔE* 1%	0,00	0,47	0,63	0,42	0,52	0,61	1,00% GO

gráfico PPa003-ΔE

Diferencia color



Pintura de poliuretano al agua sometida a los ciclos de frío-calor.

C*	0	7	14	21	28	35	días
C* 0%	2,65	2,56	2,50	2,20	2,13	2,14	0,00% GO
C* 0,5%	3,27	3,27	3,17	3,17	3,08	3,09	0,50% GO
C* 1%	3,61	3,53	3,37	3,36	3,21	3,22	1,00% GO

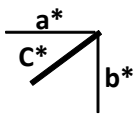
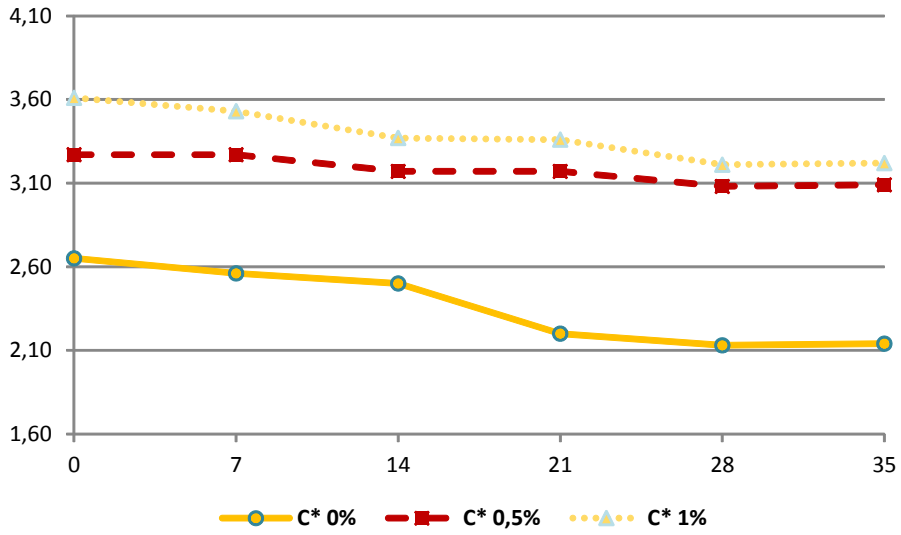


gráfico PPa003-C*

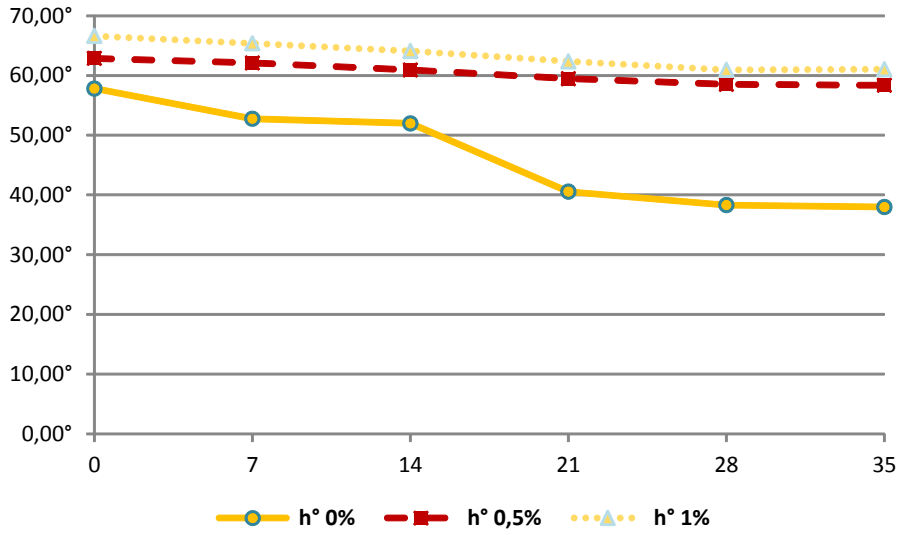
Croma (saturación)



h°	0	7	14	21	28	35	días
h° 0%	57,81°	52,77°	51,98°	40,57°	38,32°	37,99°	0,00% GO
h° 0,5%	62,89°	62,10°	60,93°	59,47°	58,53°	58,37°	0,50% GO
h° 1%	66,63°	65,39°	64,12°	62,37°	60,96°	61,05°	1,00% GO

gráfico PPa003-h°

Tono angular (Δh°=matiz)



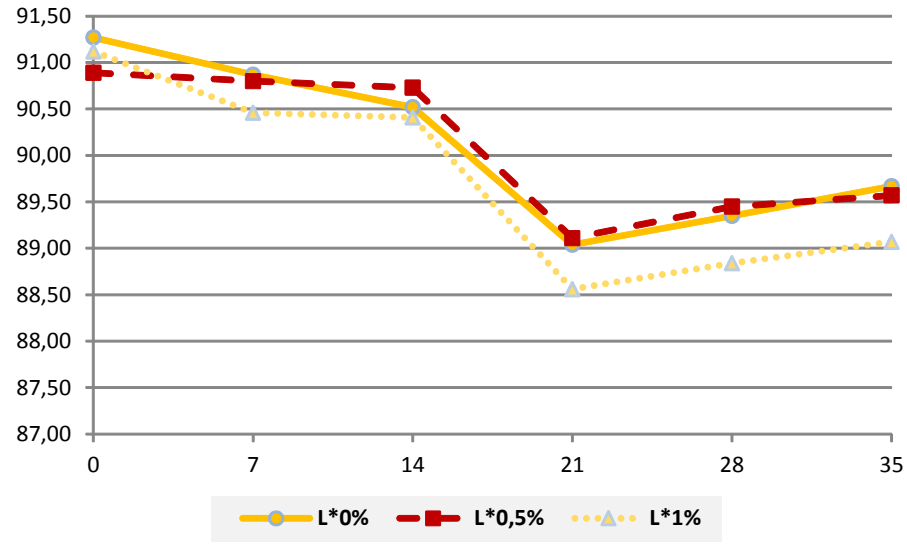
Pintura de Poliuretano con disolvente — Tanda 003

Exposición a la cámara de frío-calor — Gráficos

Muestra de la tanda 003 sometida a los ciclos de frío-calor.

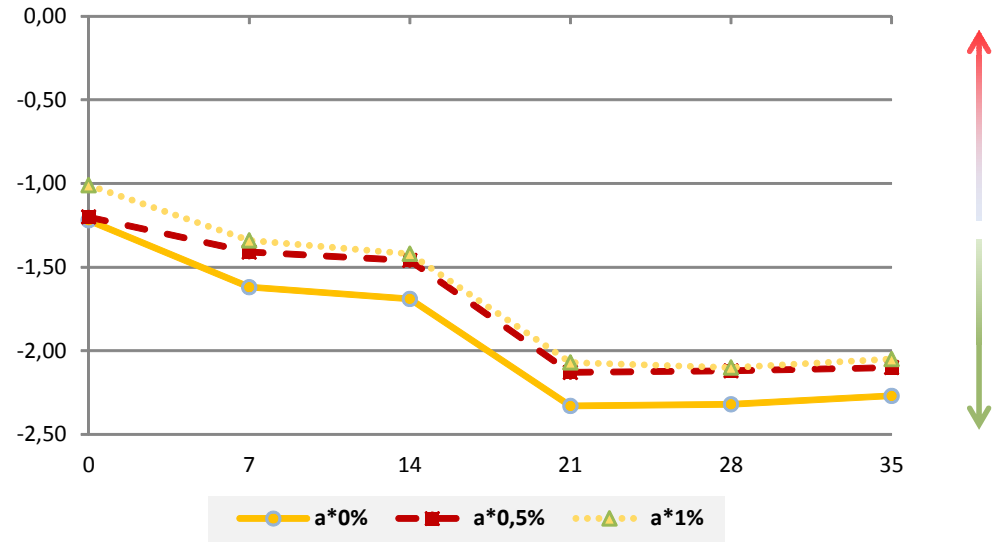
L*	0	7	14	21	28	35	días
L*0%	91,27	90,87	90,52	89,04	89,35	89,67	0,00% rGO
L*0,5%	90,89	90,80	90,73	89,11	89,45	89,57	0,50% rGO
L*1%	91,12	90,46	90,41	88,56	88,84	89,07	1,00% rGO

gráfico PPd003-L* **Luminosidad**



a*	0	7	14	21	28	35	días
a*0%	-1,22	-1,62	-1,69	-2,33	-2,32	-2,27	0,00% rGO
a*0,5%	-1,20	-1,41	-1,46	-2,13	-2,12	-2,10	0,50% rGO
a*1%	-1,01	-1,34	-1,42	-2,07	-2,10	-2,05	1,00% rGO

gráfico PPd003-a* **Tendencia rojo/verde**

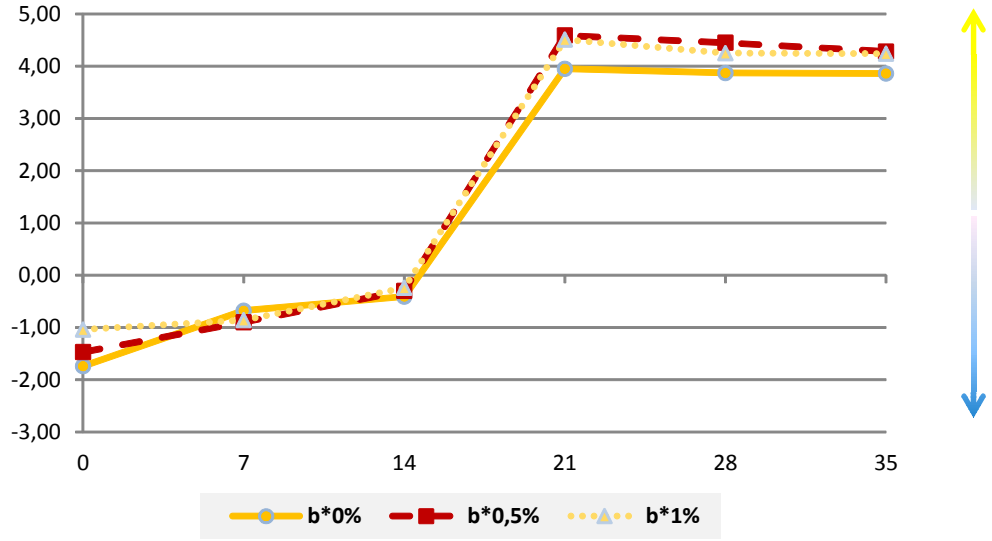


Pintura de poliuretano con disolvente orgánico sometida a los ciclos de frío-calor.

b*	0	7	14	21	28	35	días
b*0%	-1,74	-0,68	-0,41	3,95	3,87	3,86	0,00% rGO
b*0,5%	-1,47	-0,90	-0,30	4,59	4,45	4,28	0,50% rGO
b*1%	-1,04	-0,86	-0,24	4,51	4,25	4,24	1,00% rGO

gráfico PPd003-b*

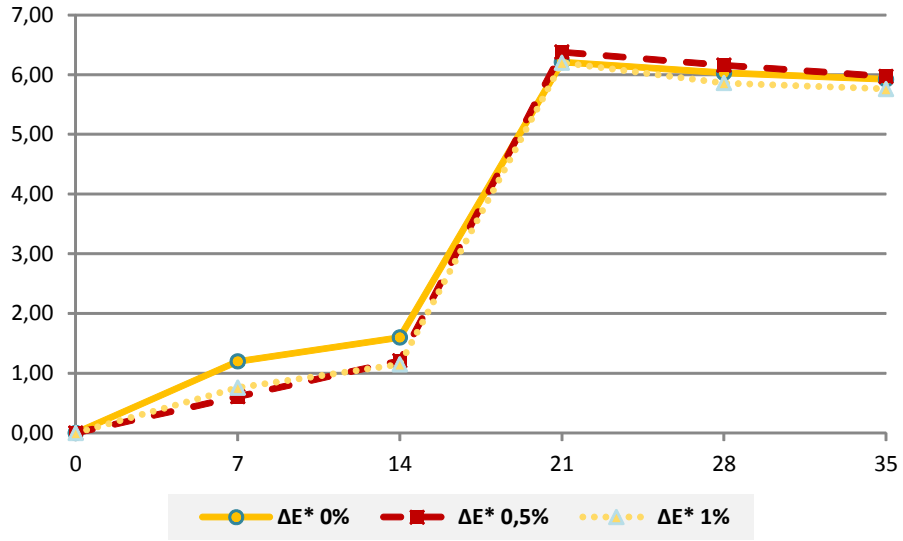
Tendencia amarillo/azul



ΔE*	0	7	14	21	28	35	días
ΔE* 0%	0,00	1,20	1,60	6,21	6,03	5,92	0,00% rGO
ΔE* 0,5%	0,00	0,61	1,21	6,38	6,16	5,97	0,50% rGO
ΔE* 1%	0,00	0,76	1,15	6,20	5,86	5,76	1,00% rGO

gráfico PPd003-ΔE

Diferencia color



Pintura de poliuretano con disolvente orgánico sometida a los ciclos de frío-calor.

C*	0	7	14	21	28	35	días
C* 0%	2,13	1,76	1,74	4,59	4,51	4,48	0,00% rGO
C* 0,5%	1,90	1,67	1,49	5,06	4,93	4,77	0,50% rGO
C* 1%	1,45	1,59	1,44	4,96	4,74	4,71	1,00% rGO

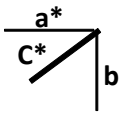
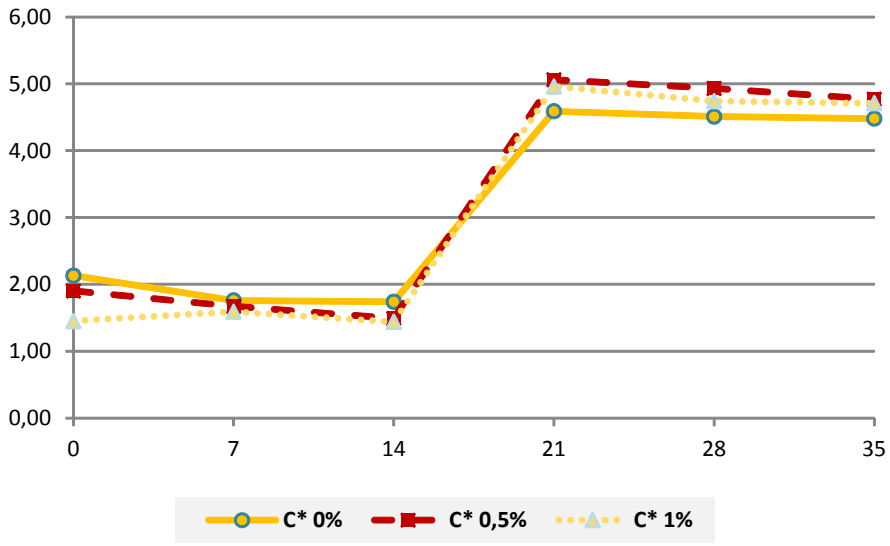


gráfico PPd003-C*

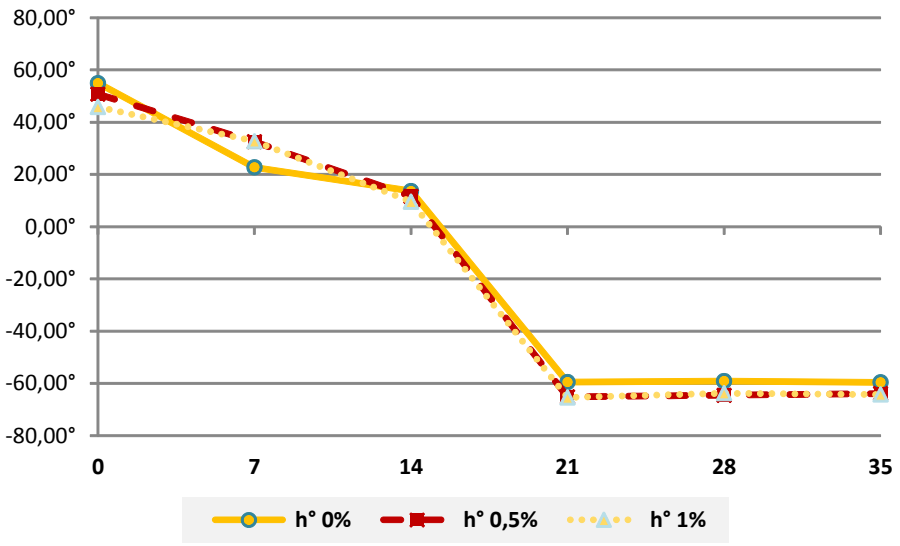
Croma (saturación)



h°	0	7	14	21	28	35	días
h° 0%	54,96°	22,77°	13,64°	-59,46°	-59,06°	-59,54°	0,00% rGO
h° 0,5%	50,77°	32,55°	11,61°	-65,11°	-64,53°	-63,86°	0,50% rGO
h° 1%	45,84°	32,69°	9,59°	-65,35°	-63,71°	-64,20°	1,00% rGO

gráfico PPd003-h°

Tono angular (Δh°=matiz)



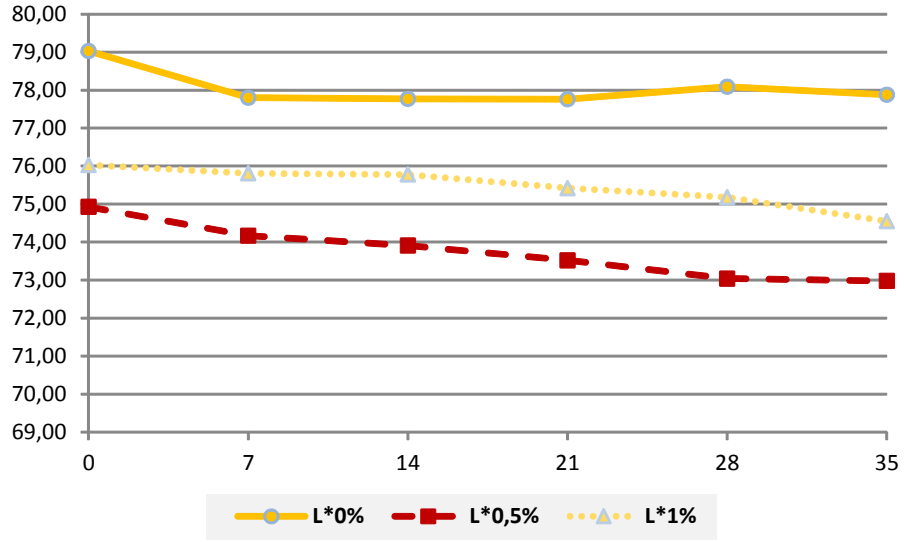
Pintura de Silicato al agua — Tanda 003

Exposición a la cámara de frío-calor — Gráficos

Muestra de la tanda 003 sometida a los ciclos de frío-calor.

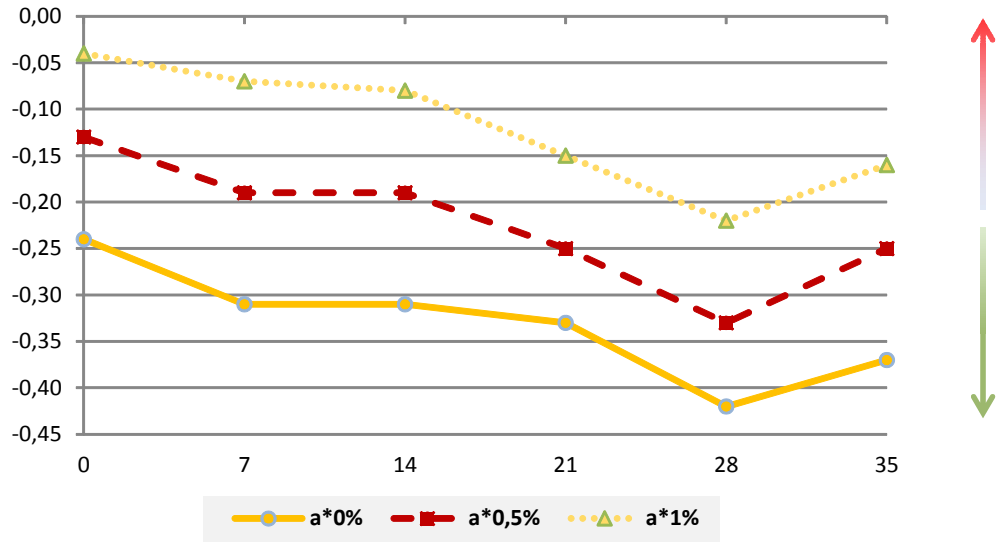
L*	0	7	14	21	28	35	días
L*0%	79,03	77,80	77,77	77,76	78,09	77,88	0,00% GO
L*0,5%	74,93	74,17	73,91	73,52	73,04	72,98	0,50% GO
L*1%	76,03	75,81	75,78	75,42	75,18	74,55	1,00% GO

gráfico PSa003-L* — **Luminosidad**



a*	0	7	14	21	28	35	días
a*0%	-0,24	-0,31	-0,31	-0,33	-0,42	-0,37	0,00% GO
a*0,5%	-0,13	-0,19	-0,19	-0,25	-0,33	-0,25	0,50% GO
a*1%	-0,04	-0,07	-0,08	-0,15	-0,22	-0,16	1,00% GO

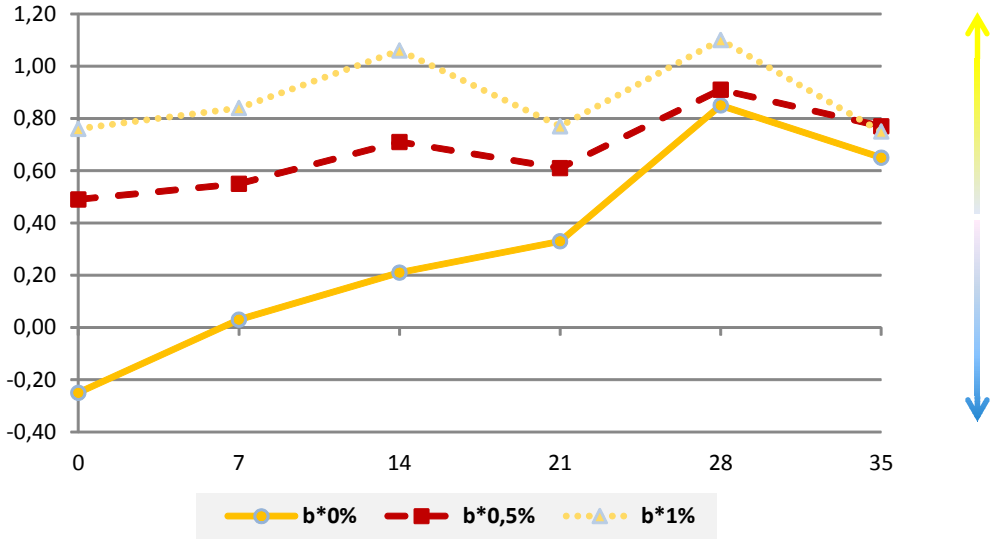
gráfico PSa003-a* — **Tendencia rojo/verde**



Pintura de silicato al agua sometida a los ciclos de frío-calor.

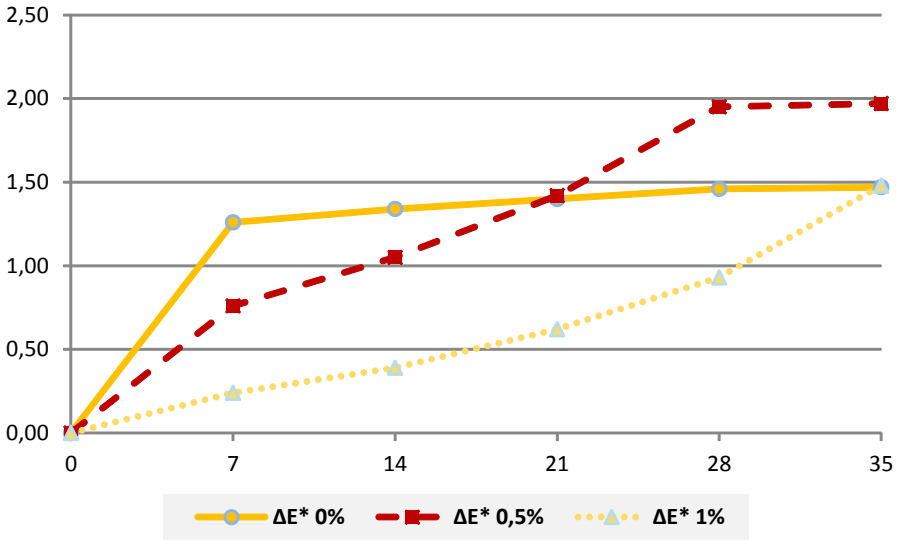
b*	0	7	14	21	28	35	días
b*0%	-0,25	0,03	0,21	0,33	0,85	0,65	0,00% GO
b*0,5%	0,49	0,55	0,71	0,61	0,91	0,77	0,50% GO
b*1%	0,76	0,84	1,06	0,77	1,10	0,75	1,00% GO

gráfico PSa003-b* **Tendencia amarillo/azul**



ΔE*	0	7	14	21	28	35	días
ΔE* 0%	0,00	1,26	1,34	1,40	1,46	1,47	0,00% GO
ΔE* 0,5%	0,00	0,76	1,05	1,42	1,95	1,97	0,50% GO
ΔE* 1%	0,00	0,24	0,39	0,62	0,93	1,48	1,00% GO

gráfico PSa003-ΔE **Diferencia color**



Pintura de silicato al agua sometida a los ciclos de frío-calor.

C*	0	7	14	21	28	35	días
C* 0%	0,35	0,31	0,37	0,47	0,95	0,75	0,00% GO
C* 0,5%	0,51	0,58	0,73	0,66	0,97	0,81	0,50% GO
C* 1%	0,76	0,84	1,06	0,78	1,12	0,77	1,00% GO

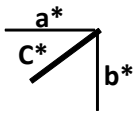
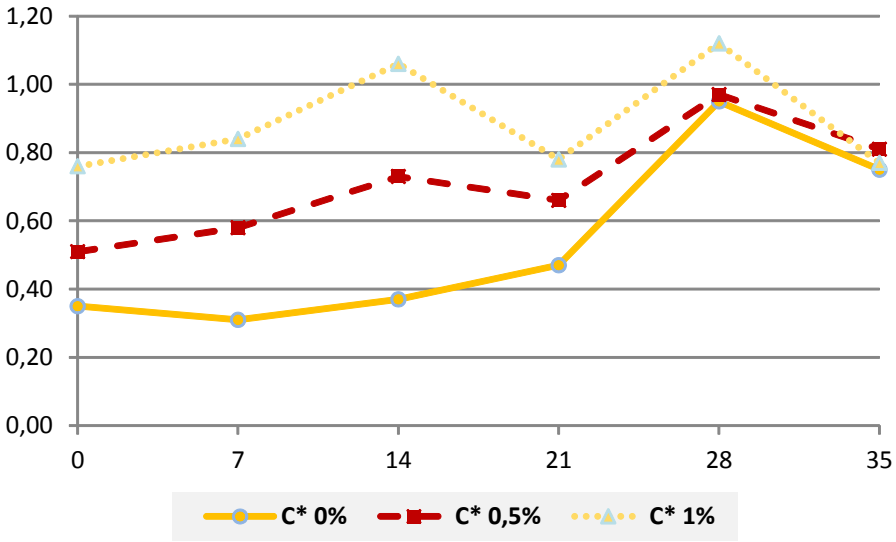


gráfico PSa003-C*

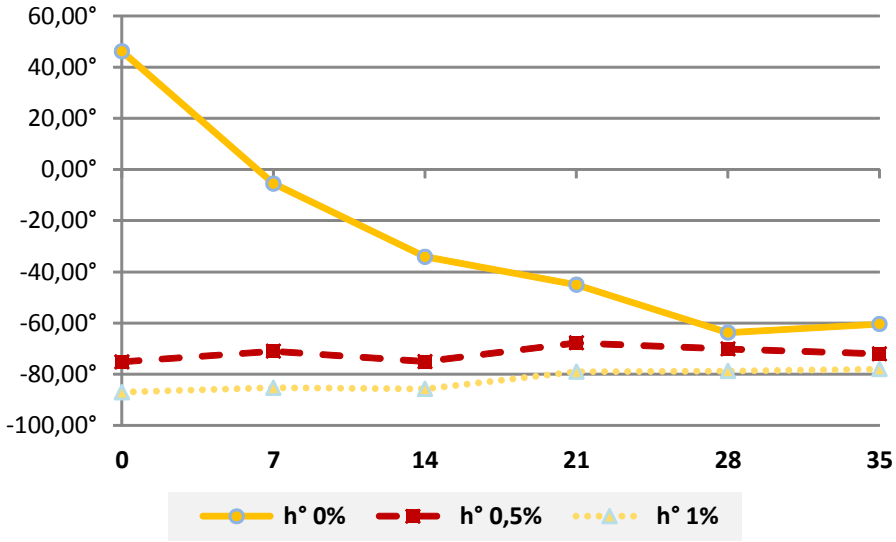
Croma (saturación)



h°	0	7	14	21	28	35	días
h° 0%	46,17°	-5,53°	-34,11°	-45,00°	-63,71°	-60,35°	0,00% GO
h° 0,5%	-75,14°	-70,94°	-75,02°	-67,71°	-70,07°	-72,01°	0,50% GO
h° 1%	-86,99°	-85,24°	-85,68°	-78,98°	-78,69°	-77,96°	1,00% GO

gráfico PSa003- h°

Tono angular (Δh°=matiz)



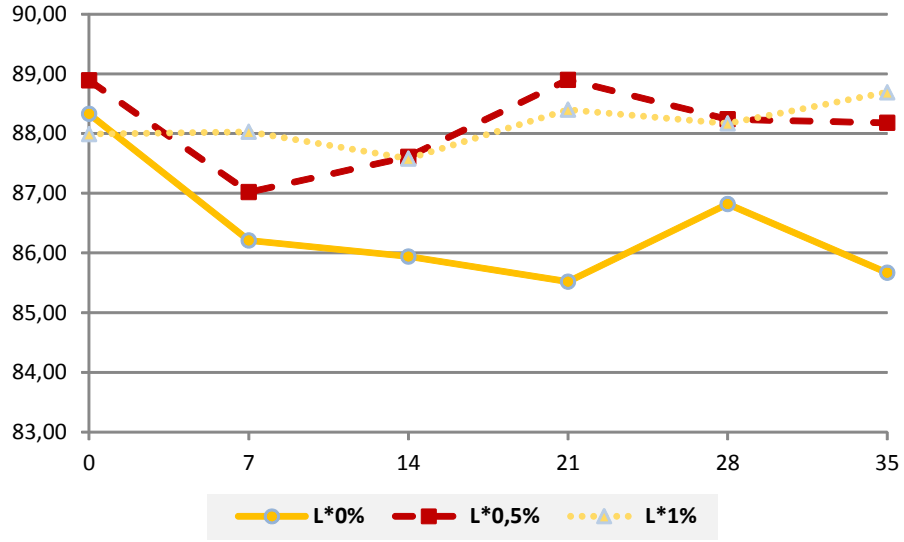
Pintura de Silicato con disolvente — Tanda 003

Exposición a la cámara de frío-calor — Gráficos

Muestra de la tanda 003 sometida a los ciclos de frío-calor.

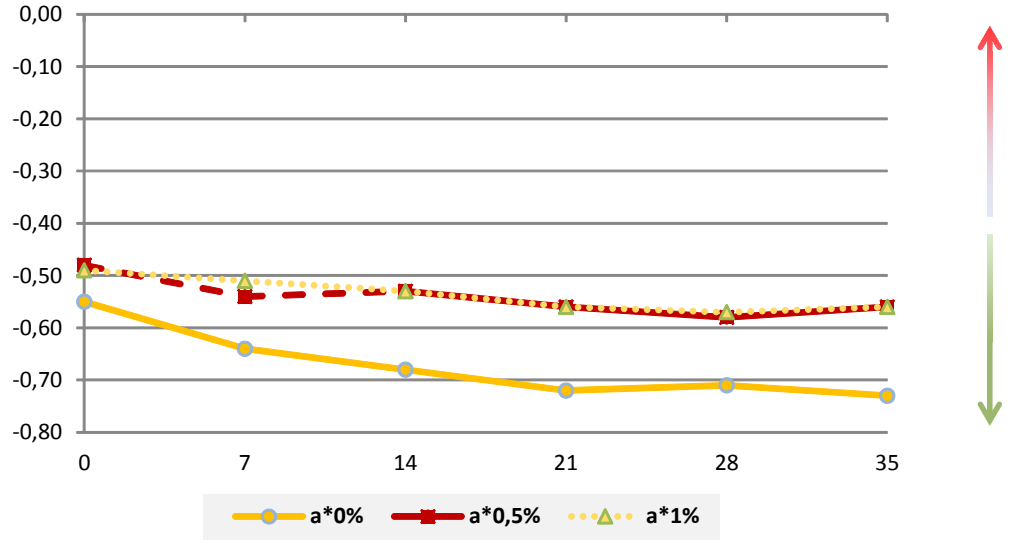
L*	0	7	14	21	28	35	días
L*0%	88,33	86,21	85,94	85,52	86,82	85,67	0,00% rGO
L*0,5%	88,89	87,02	87,61	88,90	88,24	88,18	0,50% rGO
L*1%	87,99	88,03	87,58	88,40	88,17	88,69	1,00% rGO

gráfico PSd003-L* — **Luminosidad**



a*	0	7	14	21	28	35	días
a*0%	-0,55	-0,64	-0,68	-0,72	-0,71	-0,73	0,00% rGO
a*0,5%	-0,48	-0,54	-0,53	-0,56	-0,58	-0,56	0,50% rGO
a*1%	-0,49	-0,51	-0,53	-0,56	-0,57	-0,56	1,00% rGO

gráfico PSd003-a* — **Tendencia rojo/verde**

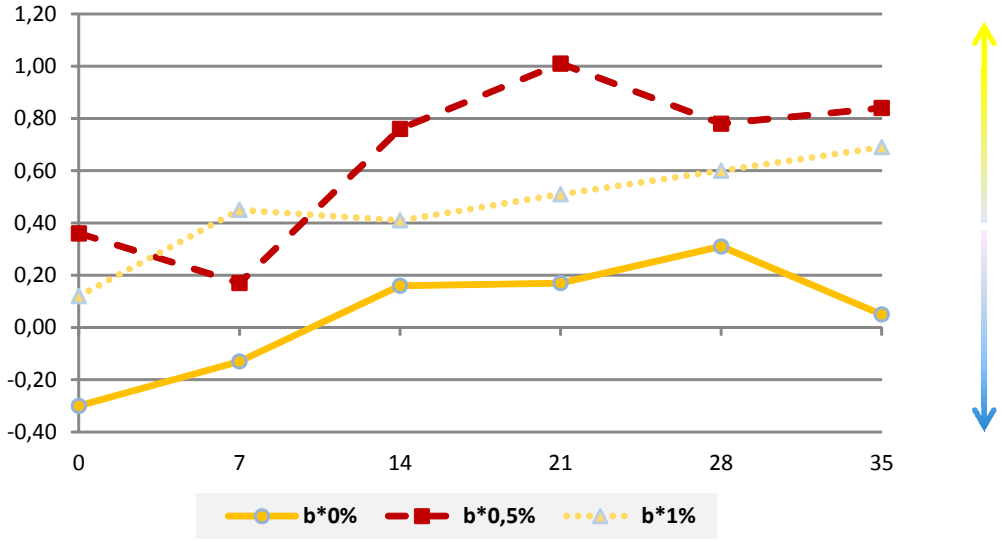


Pintura de silicato con disolvente orgánico sometida a los ciclos de frío-calor.

b*	0	7	14	21	28	35	días
b*0%	-0,30	-0,13	0,16	0,17	0,31	0,05	0,00% rGO
b*0,5%	0,36	0,17	0,76	1,01	0,78	0,84	0,50% rGO
b*1%	0,12	0,45	0,41	0,51	0,60	0,69	1,00% rGO

gráfico PSd003-b*

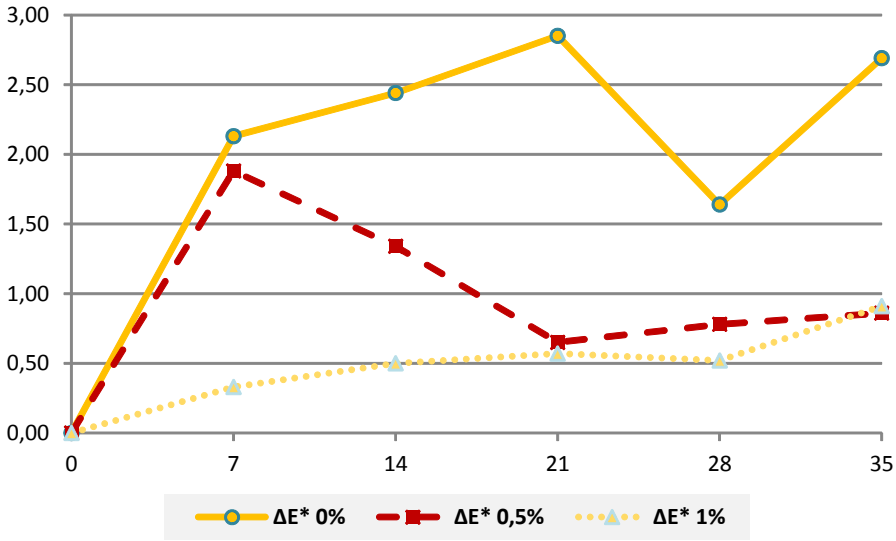
Tendencia amarillo/azul



ΔE*	0	7	14	21	28	35	días
ΔE* 0%	0,00	2,13	2,44	2,85	1,64	2,69	0,00% rGO
ΔE* 0,5%	0,00	1,88	1,34	0,65	0,78	0,86	0,50% rGO
ΔE* 1%	0,00	0,33	0,50	0,57	0,52	0,91	1,00% rGO

gráfico PSd003-ΔE

Diferencia color



Pintura de silicato con disolvente orgánico sometida a los ciclos de frío-calor.

C*	0	7	14	21	28	35	días
C* 0%	0,63	0,65	0,70	0,74	0,77	0,73	0,00% rGO
C* 0,5%	0,60	0,57	0,93	1,15	0,97	1,01	0,50% rGO
C* 1%	0,50	0,68	0,67	0,76	0,83	0,89	1,00% rGO

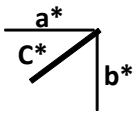
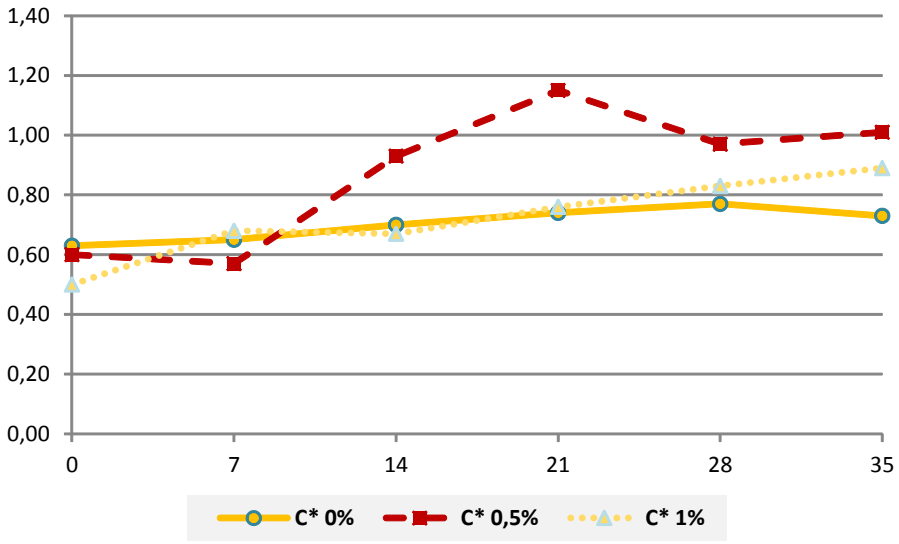


gráfico PSd003-C*

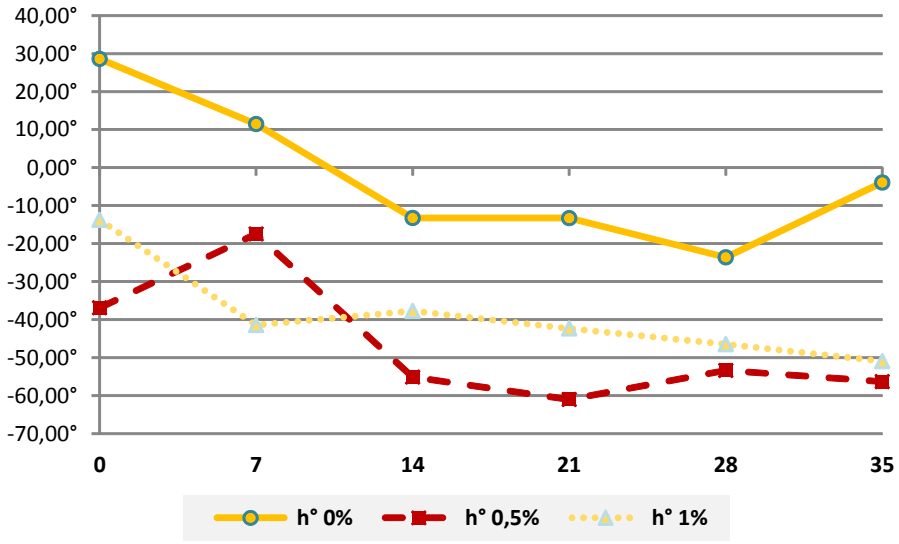
Croma (saturación)



h°	0	7	14	21	28	35	días
h° 0%	28,61°	11,48°	-13,24°	-13,28°	-23,59°	-3,92°	0,00% rGO
h° 0,5%	-36,87°	-17,47°	-55,11°	-60,99°	-53,37°	-56,31°	0,50% rGO
h° 1%	-13,76°	-41,42°	-37,72°	-42,32°	-46,47°	-50,94°	1,00% rGO

gráfico PSd003-h°

Tono angular (Δh°=matiz)



Resina Epoxi al agua

Tanda 003

Exposición a la cámara de frío-calor

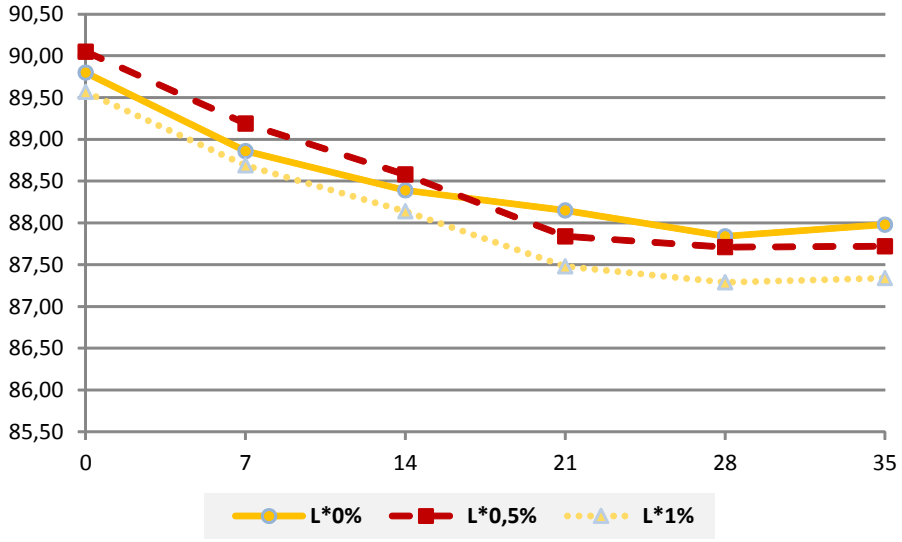
Gráficos

Muestra de la tanda 003 sometida a los ciclos de frío-calor.

L*	0	7	14	21	28	35	días
L*0%	89,80	88,86	88,39	88,15	87,84	87,98	0,00% GO
L*0,5%	90,05	89,19	88,58	87,84	87,71	87,72	0,50% GO
L*1%	89,57	88,69	88,14	87,48	87,29	87,34	1,00% GO

gráfico REa003-L*

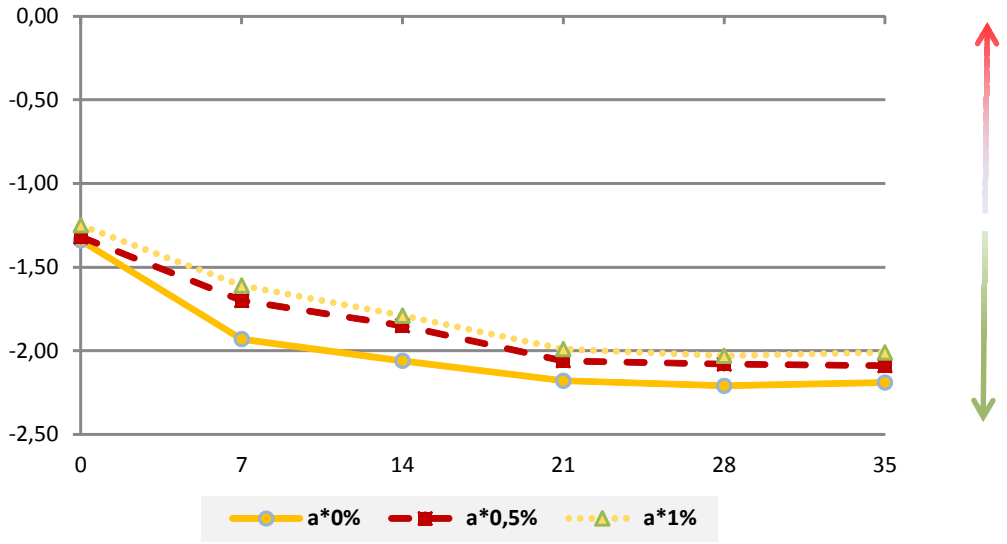
Luminosidad



a*	0	7	14	21	28	35	días
a*0%	-1,34	-1,93	-2,06	-2,18	-2,21	-2,19	0,00% GO
a*0,5%	-1,32	-1,70	-1,85	-2,06	-2,08	-2,09	0,50% GO
a*1%	-1,25	-1,61	-1,79	-1,99	-2,03	-2,01	1,00% GO

gráfico REa003-a*

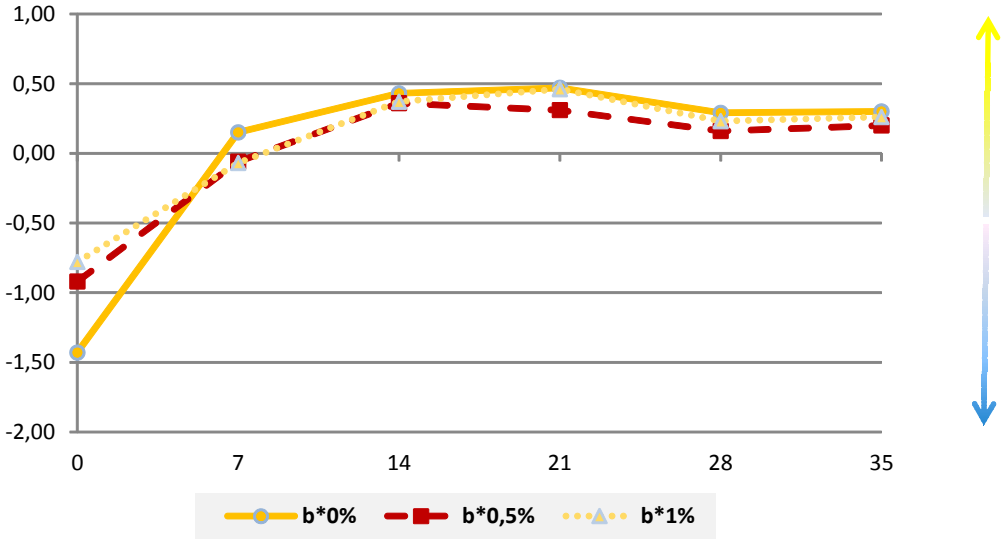
Tendencia rojo/verde



Resina epoxi al agua sometida a los ciclos de frío-calor.

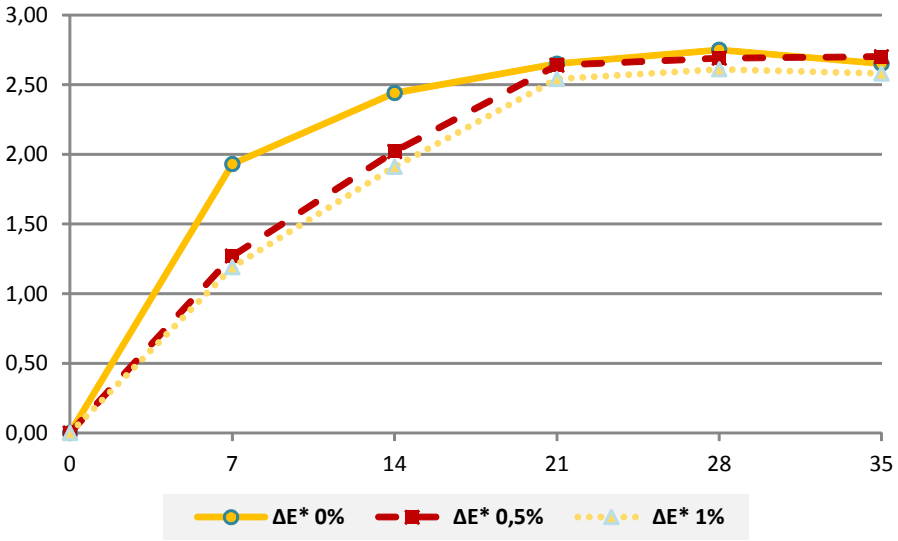
b*	0	7	14	21	28	35	días
b*0%	-1,43	0,15	0,43	0,47	0,29	0,30	0,00% GO
b*0,5%	-0,92	-0,06	0,36	0,31	0,16	0,20	0,50% GO
b*1%	-0,78	-0,07	0,37	0,46	0,23	0,26	1,00% GO

gráfico REa003-b* **Tendencia amarillo/azul**



ΔE*	0	7	14	21	28	35	días
ΔE* 0%	0,00	1,93	2,44	2,65	2,75	2,65	0,00% GO
ΔE* 0,5%	0,00	1,27	2,02	2,64	2,69	2,70	0,50% GO
ΔE* 1%	0,00	1,19	1,91	2,54	2,61	2,58	1,00% GO

gráfico REa003-ΔE **Diferencia color**



Resina epoxi al agua sometida a los ciclos de frío-calor.

C*	0	7	14	21	28	35	días
C* 0%	1,96	1,94	2,10	2,23	2,23	2,21	0,00% GO
C* 0,5%	1,61	1,70	1,88	2,08	2,09	2,10	0,50% GO
C* 1%	1,47	1,61	1,83	2,04	2,04	2,03	1,00% GO

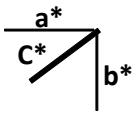
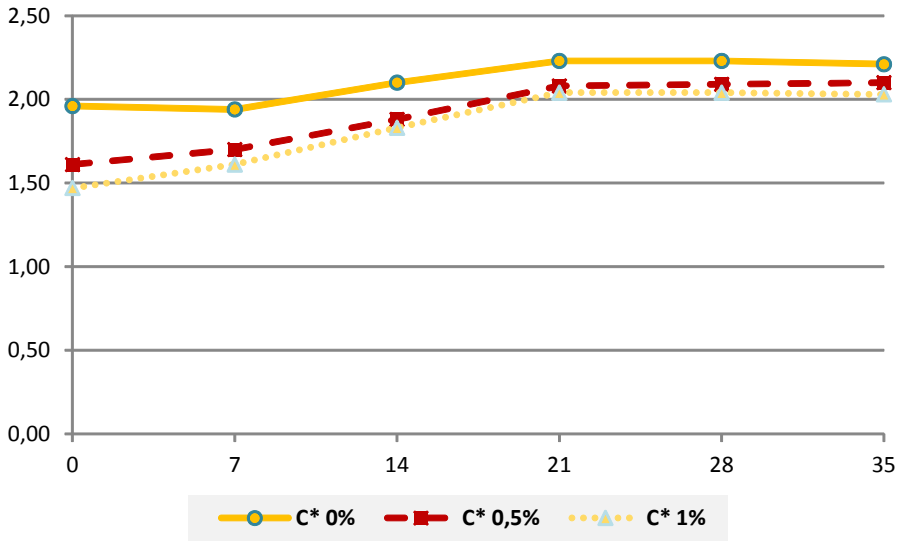


gráfico REa003-C*

Croma (saturación)



h°	0	7	14	21	28	35	días
h° 0%	46,86°	-4,44°	-11,79°	-12,17°	-7,48°	-7,80°	0,00% GO
h° 0,5%	34,88°	2,02°	-11,01°	-8,56°	-4,40°	-5,47°	0,50% GO
h° 1%	31,96°	2,49°	-11,68°	-13,02°	-6,46°	-7,37°	1,00% GO

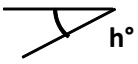
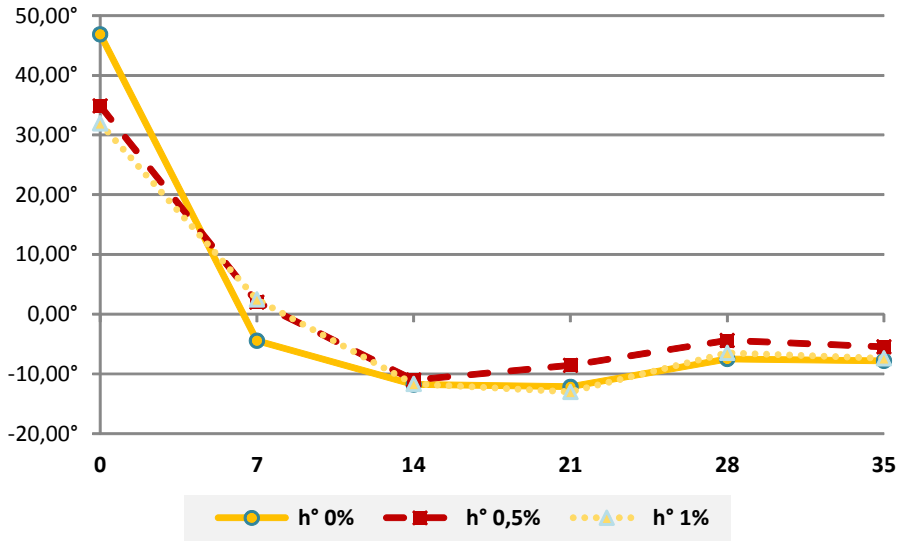


gráfico REa003- h°

Tono angular (Δh°=matiz)



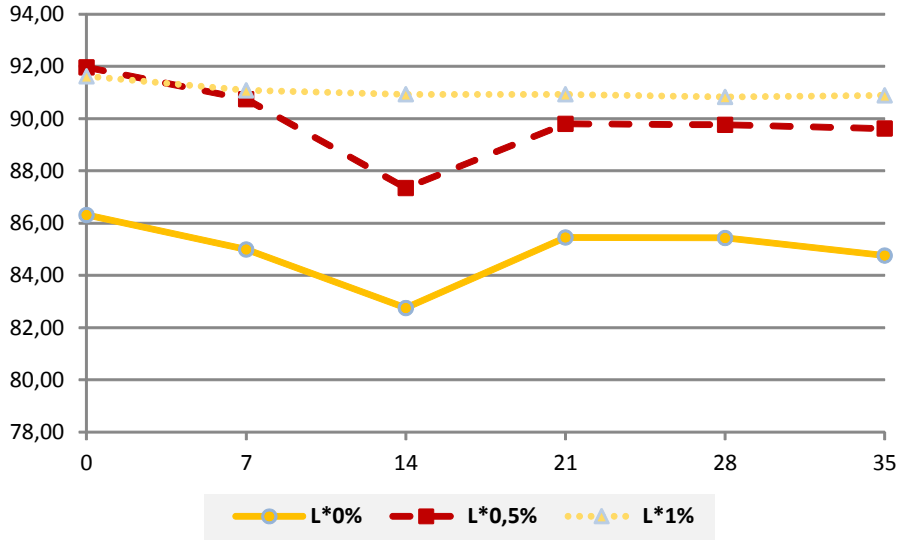
Resina Epoxi con disolvente — Tanda 003

Exposición a la cámara de frío-calor — Gráficos

Muestra de la tanda 003 sometida a los ciclos de frío-calor.

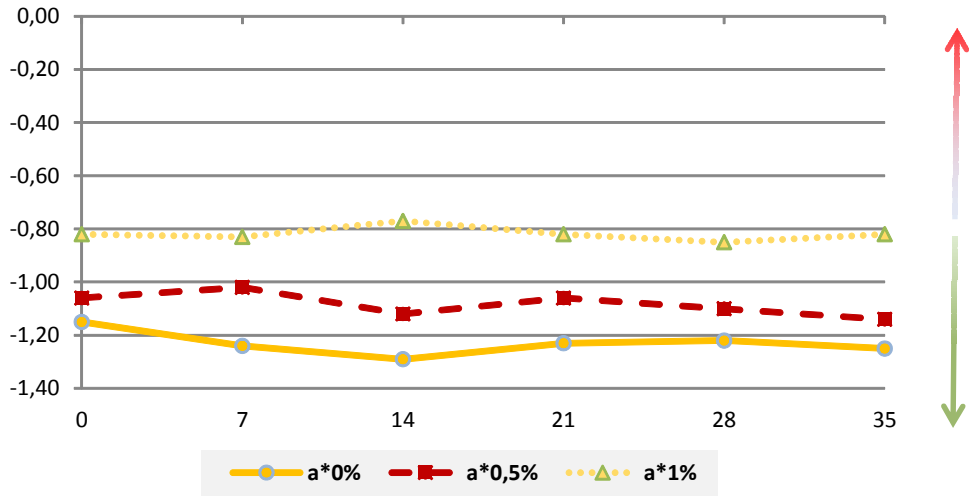
L*	0	7	14	21	28	35	días
L*0%	86,31	84,99	82,75	85,45	85,43	84,76	0,00% rGO
L*0,5%	91,96	90,74	87,34	89,80	89,76	89,62	0,50% rGO
L*1%	91,62	91,08	90,93	90,93	90,83	90,89	1,00% rGO

gráfico REd003-L* — **Luminosidad**



a*	0	7	14	21	28	35	días
a*0%	-1,15	-1,24	-1,29	-1,23	-1,22	-1,25	0,00% rGO
a*0,5%	-1,06	-1,02	-1,12	-1,06	-1,10	-1,14	0,50% rGO
a*1%	-0,82	-0,83	-0,77	-0,82	-0,85	-0,82	1,00% rGO

gráfico REd003-a* — **Tendencia rojo/verde**

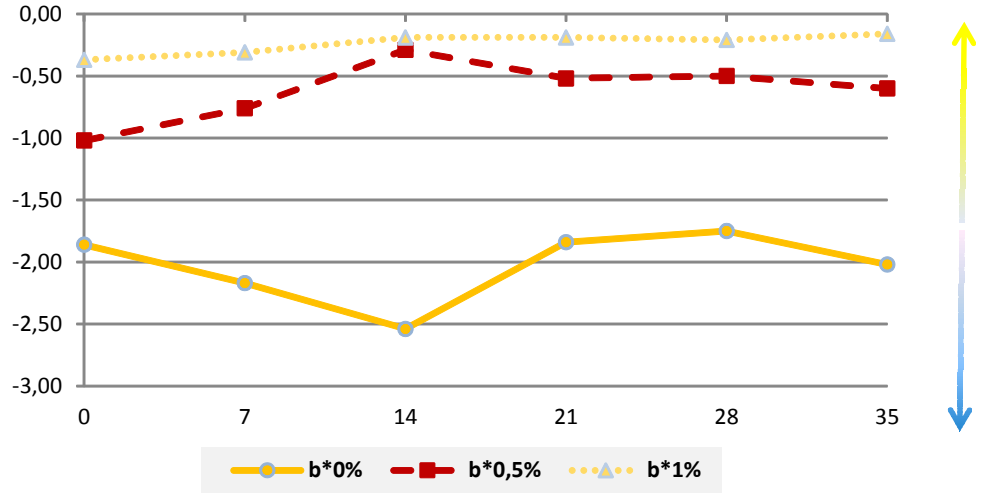


Resina epoxi con disolvente orgánico sometida a los ciclos de frío-calor.

b*	0	7	14	21	28	35	días
b*0%	-1,86	-2,17	-2,54	-1,84	-1,75	-2,02	0,00% rGO
b*0,5%	-1,02	-0,76	-0,29	-0,52	-0,50	-0,60	0,50% rGO
b*1%	-0,37	-0,31	-0,19	-0,19	-0,21	-0,16	1,00% rGO

gráfico REd003-b*

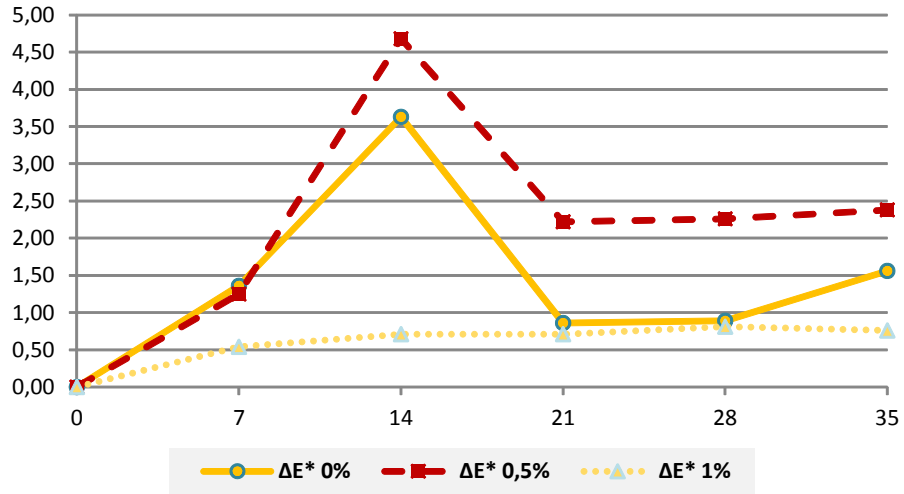
Tendencia amarillo/azul



ΔE*	0	7	14	21	28	35	días
ΔE* 0%	0,00	1,36	3,63	0,86	0,89	1,56	0,00% rGO
ΔE* 0,5%	0,00	1,25	4,68	2,22	2,26	2,38	0,50% rGO
ΔE* 1%	0,00	0,54	0,71	0,71	0,81	0,76	1,00% rGO

gráfico REd003-ΔE

Diferencia color



Resina epoxi con disolvente orgánico sometida a los ciclos de frío-calor.

C*	0	7	14	21	28	35	días
C* 0%	2,19	2,50	2,85	2,21	2,13	2,38	0,00% rGO
C* 0,5%	1,47	1,27	1,16	1,18	1,21	1,29	0,50% rGO
C* 1%	0,90	0,89	0,79	0,84	0,88	0,84	1,00% rGO

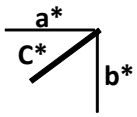
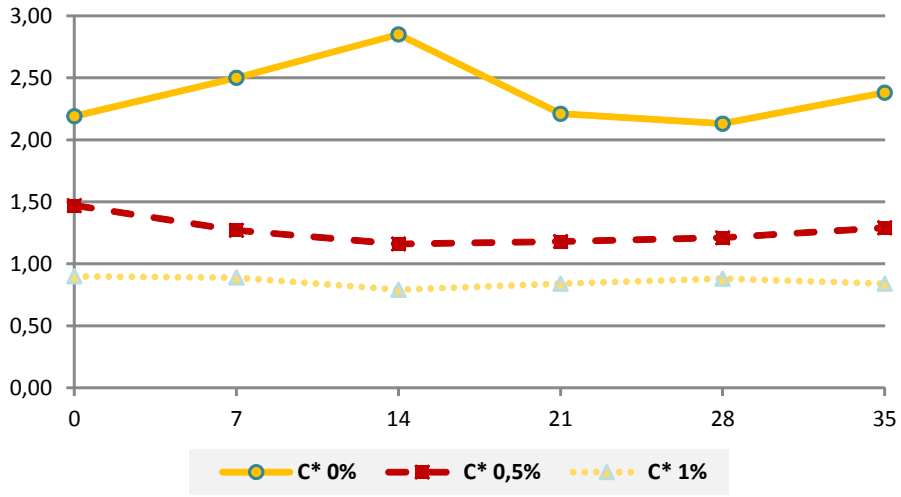


gráfico REd003-C*

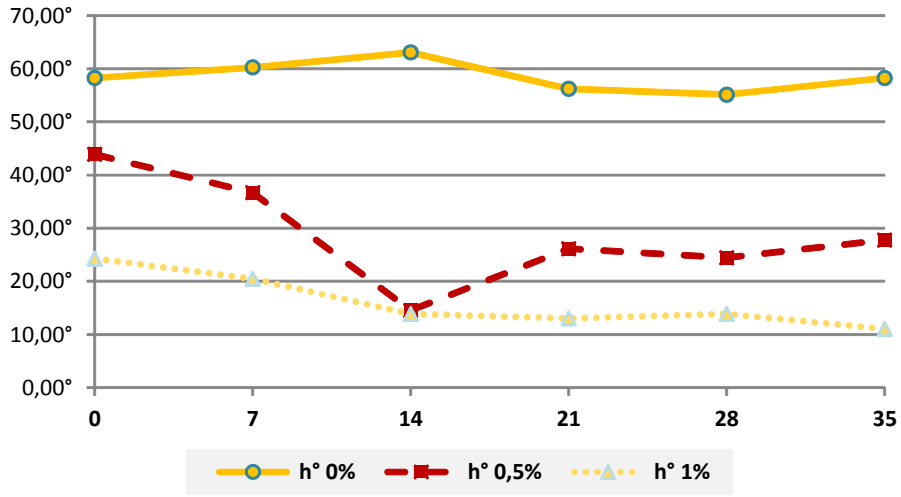
Croma (saturación)



h°	0	7	14	21	28	35	días
h° 0%	58,27°	60,26°	63,08°	56,24°	55,12°	58,25°	0,00% rGO
h° 0,5%	43,90°	36,69°	14,52°	26,13°	24,44°	27,76°	0,50% rGO
h° 1%	24,29°	20,48°	13,86°	13,05°	13,88°	11,04°	1,00% rGO

gráfico REd003- h°

Tono angular (Δh°=matiz)



Como en el apartado de exposición a la luz UV, para el análisis de los datos obtenidos de las muestras, tras su exposición a los ciclos higrotérmicos, se estudian por separado en función del tipo de dopado (GO y rGO) y en función del porcentaje empleado (0,5% y 1%).

9.1.3.1 Pinturas al agua dopadas con un 0,5% de GO en peso. Exposición a ciclos HT.

Las muestras de pintura sometidas a los ciclos de humedad/temperatura, dan como resultado un gráfico de luminosidad (L*):

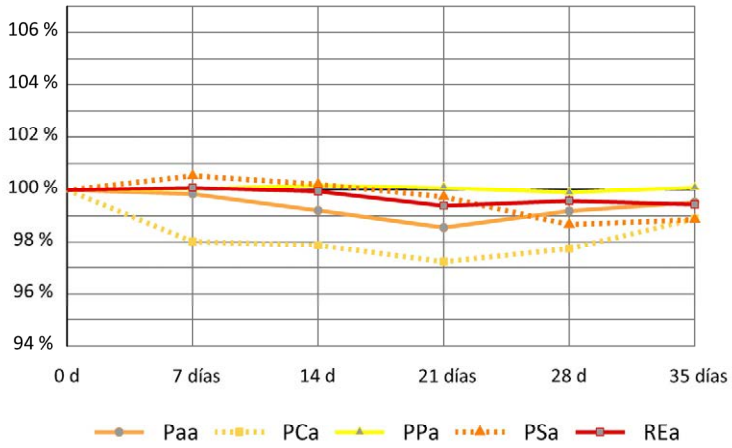


Gráfico 9.10 –Gráfico L comporativo de las muestras dopadas con un 0,5% en peso de GO con respecto a las muestras sin dopar.*

Se observa un empeoramiento de la luminosidad para todas las muestras, a excepción de PPa (pintura de poliuretano al agua), dando los siguientes resultados: -0,48% para Paa; -1,11% para PCa; 0,10% para PPa; -1,14% para PPa y -0,56% para REa.

Los gráficos Paa003-a*, PCa003-a*, PPa003-a*, Psa003-a* y REa003-a*, recogen los datos de la tendencia verde/rojo de las muestras.

Como en los casos anteriores continúa la tendencia al verde del parámetro a*, en todos los casos.

El parámetro b*, por su importancia se estudia con mayor profundidad, dando el siguiente gráfico:

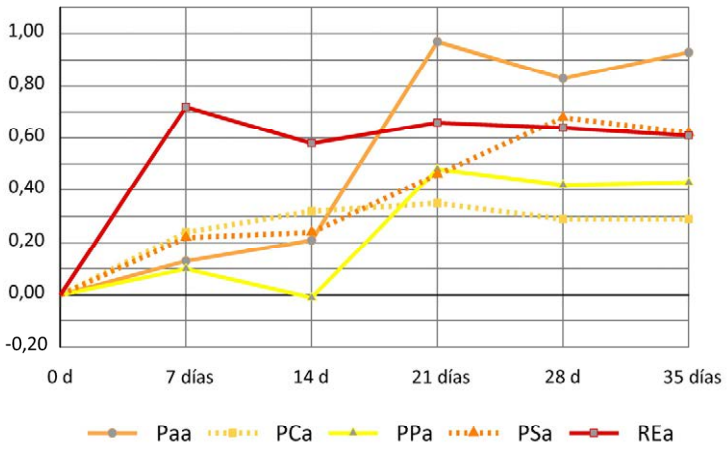


Gráfico 9.11 –Gráfico b comporativo de las muestras dopadas con un 0,5% en peso de GO con respecto a las muestras sin dopar.*

Todas las muestras tienden hacia el azul, alejándose del amarillo, con respecto a las muestras sin reforzar. Siendo la más destacada de todas la pintura acrílica al agua.

Los valores obtenidos para la diferencia de color son:

ΔE*	*Paa*	*PCa*	*PPa*	*PSa*	*REa*
0%	1,24	0,93	1,46	1,47	2,65
0,5%	0,90	1,03	1,00	1,97	2,70

Tabla 9.15 –Comparativa de los valores ΔE, expuestos a los ciclos higrotérmicos, de las muestras sin reforzar y las reforzadas con un 0,5% de GO en peso.*

Todos los valores son inferiores a 3, no produciéndose, por tanto, cambios significativos en el color de las muestras.

Los valores de la saturación son:

C*	*Paa*	*PCa*	*PPa*	*PSa*	*REa*
0%	-0,59	-0,41	-0,51	0,40	0,25
0,5%	-0,10	0,41	-0,18	0,30	0,49

Tabla 9.16 –Comparativa de la diferencia de 0 a 50 días de los valores C, expuestos a los ciclos higrotérmicos, de las muestras sin reforzar y las reforzadas con un 0,5% de GO en peso.*

Los valores de la saturación son todos muy homogéneos.

Los valores del matiz obtenidos son:

h°	Paa	PCa	PPa	PSa	REa
0%	-30,75°	-52,99°	-19,82°	-14,18°	-54,66°
0,5%	-4,38°	-35,03°	-4,52°	3,13°	-40,35°

Tabla 9.17 –Comparativa de la diferencia de 0 a 50 días de los valores h°, expuestos a los ciclos higrotérmicos, de las muestras sin reforzar y las reforzadas con un 0,5% de GO en peso.

La diferencia mayor de matiz en las muestras reforzadas con un 0,5% de GO, se produce en la muestra REa.

9.1.3.2 Pinturas al agua dopadas con un 1% de GO en peso. Exposición a ciclos HT.

La comparativa de las muestras reforzadas con un 1% con respecto a las muestras sin reforzar da el siguiente gráfico de luminosidad:

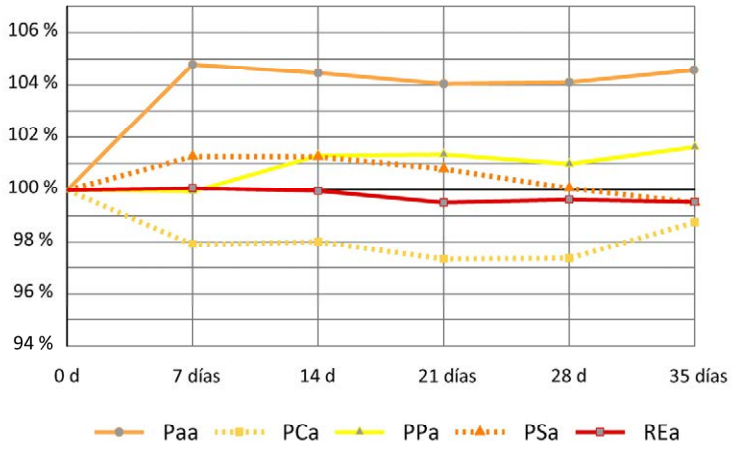


Gráfico 9.12 –Gráfico L comporativo de las muestras dopadas con un 1% en peso de GO con respecto a las muestras sin dopar.*

Sólo las muestras Paa y PPa presentan una mayor luminosidad, dando los siguientes porcentajes: 4,59 para Paa; -1,24% para PCa; 1,63% para PPa; -0,49% para PSa y -0,46% para REa.

Como en el caso para las muestras dopadas con un 0,5% en peso de GO, las muestras con un 1% también tienden hacia el verde, según los datos expuestos por el parámetro a*.

La tendencia azul/amarillo con respecto a las muestras con un 0% de GO, se aprecia en el siguiente gráfico:

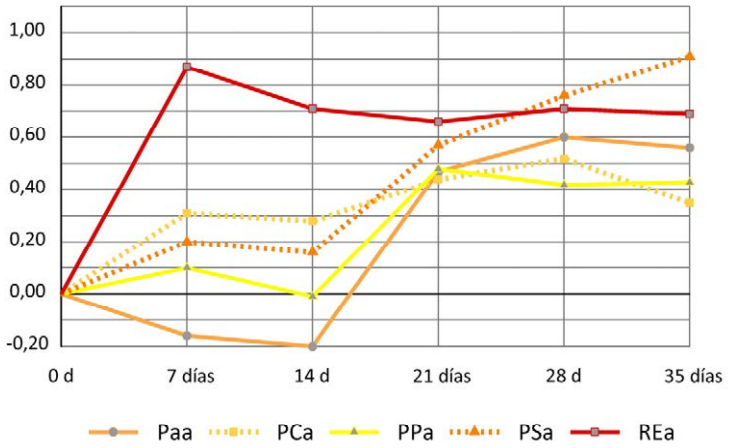


Gráfico 9.13 –Gráfico b comporativo de las muestras dopadas con un 1% en peso de GO con respecto a las muestras sin dopar.*

Todas las muestras presentan una tendencia hacia el azul.

Las diferencias en el color para estas muestras son:

ΔE*	*Paa*	*PCa*	*PPa*	*PSa*	*REa*
0%	1,24	0,93	1,46	1,47	2,65
1%	0,56	1,06	0,61	1,48	2,58

Tabla 9.18 –Comparativa de los valores ΔE, expuestos a los ciclos higrotérmicos, de las muestras sin reforzar y las reforzadas con un 1% de GO en peso.*

Todos los valores están por debajo de 3, por lo que los cambios no son significativos.

La saturación da como resultado la siguiente tabla:

C*	*Paa*	*PCa*	*PPa*	*PSa*	*REa*
0%	-0,59	-0,41	-0,51	0,40	0,25
1%	-0,41	0,37	-0,39	0,01	0,56

Tabla 9.19 –Comparativa la diferencia de 0 a 50 días de los valores C, expuestos a los ciclos higrotérmicos, de las muestras sin reforzar y las reforzadas con un 1% de GO en peso.*

Son valores con cambios mínimos.

Los resultados del matiz son:

h°	Paa	PCa	PPa	PSa	REa
0%	-30,75°	-52,99°	-19,82°	-14,18°	-54,66°
1%	-9,42°	-35,49°	-5,58°	9,03°	-39,33°

Tabla 9.20 –Comparativa de la diferencia de 0 a 50 días de los valores h°, expuestos a los ciclos higrotérmicos, de las muestras sin reforzar y las reforzadas con un 1% de GO en peso.

Las muestras sin reforzar presentan un cambio mayor que las muestras reforzadas con un 1% en peso de GO.

9.1.3.3 Pinturas con disolvente dopadas con un 0,5% de rGO en peso. Exposición a ciclos HT.

Se comienza por los datos obtenidos del parámetro L*:

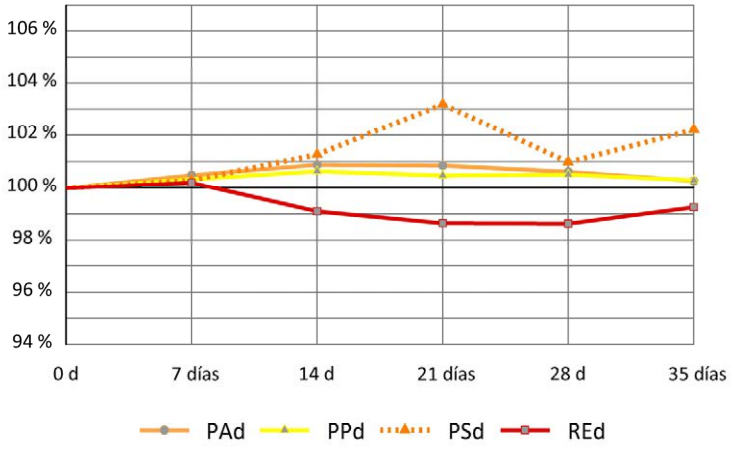


Gráfico 9.14 –Gráfico L comporativo de las muestras dopadas con un 0,5% en peso de rGO con respecto a las muestras sin dopar.*

Todas las muestras reforzadas con un 0,5% en peso de rGO aumentan mínimamente su luminosidad con respecto a las muestras sin reforzar, a excepción de la muestra REd.

Obteniéndose los siguientes porcentajes de mejora: 0,28% para PAd; 0,30% para PPd; 2,21% para PSd y -0,74% para REd.

Continuan las muestras con tendencia hacia el verde en el parámetro a*.

Los datos del parámetro b* son:

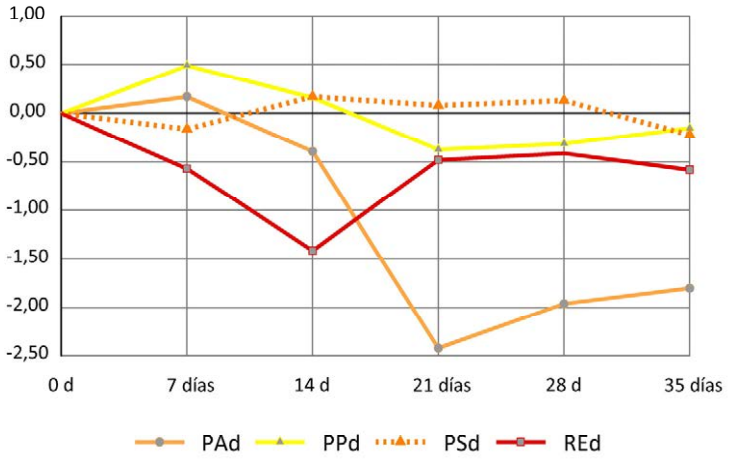


Gráfico 9.15 –Gráfico b comporativo de las muestras dopadas con un 0,5% en peso de rGO con respecto a las muestras sin dopar.*

Se observa como las muestras toman valores negativos, por lo que tienden al amarillo, en mayor medida que la muestra pura. Siendo la que evoluciona peor, para valores absolutos, la PAd (pintura alquídica con disolvente).

Los valores obtenidos para las diferencias de los colores son:

ΔE*	*PAd*	*PPd*	*PSd*	*REd*
0%	3,94	5,92	2,69	1,56
0,5%	5,57	5,97	0,86	2,38

Tabla 9.21 –Comparativa de los valores ΔE, expuestos a los ciclos higrotérmicos, de las muestras sin reforzar y las reforzadas con un 0,5% de rGO en peso.*

Se observa como las muestra sin reforzar PPd (pintura de poliuretano con disolvente) y las muestras reforzadas PAd (pintura alquídica con disolvente) y PPd, superan el valor de 5, lo que supone una visible modificación del color inicial.

Los valores obtenidos de la saturación son:

C*	*PAd*	*PPd*	*PSd*	*REd*
0%	1,52	2,35	0,10	0,19
0,5%	5,35	2,87	0,41	-0,18

Tabla 9.22 –Comparativa de la diferencia de 0 a 50 días de los valores C, expuestos a los ciclos higrotérmicos, de las muestras sin reforzar y las reforzadas con un 0,5% de rGO en peso.*

Tan sólo la muestra reforzada de PAd presenta un cambio significativo.

Los valores obtenidos para el matiz son:

h°	*PAd*	*PPd*	*PSd*	*REd*
0%	-90,36°	-114,50°	-32,53°	-0,02°
0,5%	-21,10°	-114,63°	-19,44°	-16,14°

Tabla 9.23 –Comparativa de la diferencia de 0 a 50 días de los valores h°, expuestos a los ciclos higrotérmicos, de las muestras sin reforzar y las reforzadas con un 0,5% de rGO en peso.

Se observan valores de cambio elevado excepto para las muestras de REd (resina epoxi con disolvente).

9.1.3.4 Pinturas con disolvente dopadas con un 1% de rGO en peso. Exposición a ciclos HT.

El gráfico comparativo de iluminación nos ofrece el siguiente resultado:

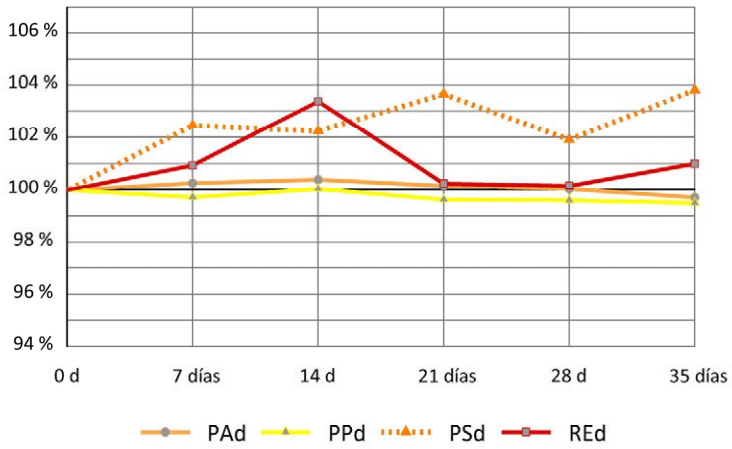


Gráfico 9.16 –Gráfico L comporativo de las muestras dopadas con un 1% en peso de rGO con respecto a las muestras sin dopar.*

Todas las muestras cambian la tendencia a la luminosidad con respecto a las muestras con un contenido de 0,5% de rGO, excepto la muestra PSd que sí mantiene una clara mejoría. Los porcentajes de mejora son: -0,29% para PAd; -0,50% para PPd; 3,81% para PSd y 1,00% para REd.

Como en todos los casos las muestras tienden hacia el verde (a*).

Los resultados obtenidos para b* son:

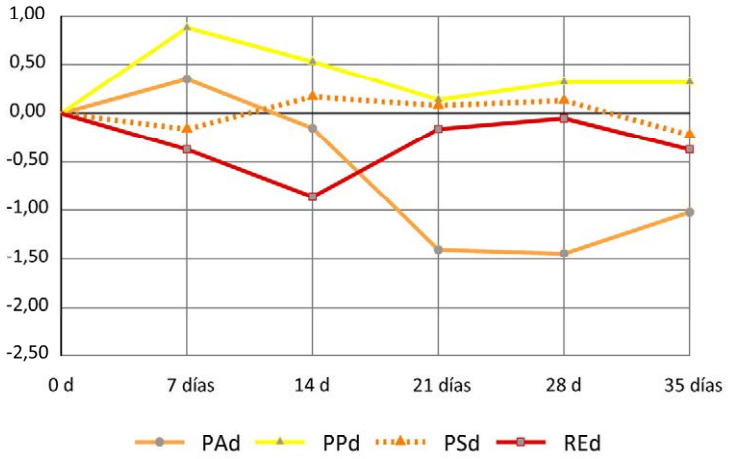


Gráfico 9.17 –Gráfico b comporativo de las muestras dopadas con un 1% en peso de rGO con respecto a las muestras sin dopar.*

Sólo la muestra PPd (pintura de poliuretano con disolvente) presenta una tendencia mínima hacia el azul, el resto tienden al amarillo.

Los resultados de la diferencia de color:

ΔE*	*PAd*	*PPd*	*PSd*	*REd*
0%	3,94	5,92	2,69	1,56
1%	5,00	5,76	0,91	0,76

Tabla 9.24 –Comparativa de los valores ΔE, expuestos a los ciclos higrotérmicos, de las muestras sin reforzar y las reforzadas con un 1% de rGO en peso.*

Como en el caso del dopado con un 0,5% en peso de rGO, las muestras que más varían son PAd y PPd.

De la saturación se obtiene la tabla:

C*	*PAd*	*PPd*	*PSd*	*REd*
0%	1,52	2,35	0,10	0,19
1%	4,61	3,26	0,39	-0,06

Tabla 9.25 –Comparativa de la diferencia de 0 a 50 días de los valores C, expuestos a los ciclos higrotérmicos, de las muestras sin reforzar y las reforzadas con un 1% de rGO en peso.*

Vuelven a ser las muestras PAd y PPd, las que presentan un mayor cambio.

La tabla comparativa del matiz da los siguientes resultados:

h°	*PAd*	*PPd*	*PSd*	*REd*
0%	-90,36°	-114,50°	-32,53°	-0,02°
1%	-24,79°	-110,04°	-37,18°	-13,25°

Tabla 9.26 –Comparativa de la diferencia de 0 a 50 días de los valores h°, expuestos a los ciclos higrotérmicos, de las muestras sin reforzar y las reforzadas con un 1% de rGO en peso.

Como en el caso del dopado de 0,5%, la muestra REd es la que permanece más estable.

9.1.4 Análisis e interpretación de los resultados de la exposición a los cambios H/T

La difusión de moléculas de agua en una estructura polimérica obliga a que las macromoléculas se expandan, esto provoca que la cadena del polímero se separe, reduciendo las fuerzas de enlaces secundarios intermoleculares, consecuentemente el material se vuelve más dúctil. Este proceso se conoce como plastificación[184].

Los cambios de temperatura provocan fatiga a los polímeros por el constante esfuerzo elástico al que están sometidos, lo que conlleva una pérdida de elasticidad. Lo mismo ocurre con la humedad al absorber el agua y consecuentemente hincharse, por lo que también afecta a la pérdida de elasticidad de los polímeros (Schweigger, 2005).

Durante el ciclo de calor y el consiguiente secado de las muestras de ensayo, se invierte la plastificación y mejora las propiedades mecánicas, debido a la reticulación adicional que se produce (Earl y Shenoi, 2004; Aglan et ál., 2008).

El primer resultado obtenido del ensayo es el oscurecimiento que se aprecia a simple vista en las muestras, causado por la degradación fotoquímica del aglutinante de la pintura. Solamente la pintura PPa presenta para ambos porcentajes de GO una mejora en la luminosidad (0,10% para PPa0,5% y 1,63% para PPa1%), la muestra Paa1% (pintura acrílica al agua con 1% de GO en peso) con un 4,59% de luminosidad mayor.

[184] La plastificación se traduce en una reducción de T_g (temperatura de transición vítrea) disminuyendo la resistencia del polímero. Para las resinas epoxi una caía de la T_g de 15 a 20°C se provoca con la presencia de un 1% de humedad.

El ensayo de envejecimiento acelerado mediante ciclos higrotérmicos no aporta luz UV, por lo tanto, la agresión foto-oxidativa es menor siendo mucho más importante los efectos mecánicos en las pinturas. Por lo que mecánicamente las muestras pierden propiedades debido a los ciclos de expansión/contracción, por la presencia/ausencia de humedad en el aglutinante polimérico

Pese a no presentar el apantallamiento estudiado para el caso de la luz UV, sí se comprueba que un mayor porcentaje de GO actúa como mejor protector que con un porcentaje bajo, así para todas las muestras para un 1% de GO la luminosidad es mayor que para un porcentaje de 0,5%, excepto para el caso de la muestra PCa.

L*	*Paa*	*PCa*	*PPa*	*PSa*	*REa*
0%	-0,48	-1,11	0,10	-1,14	-0,56
1%	4,59	-1,24	1,63	-0,49	-0,46

Tabla 9.27 –Comparativa de la diferencia de luminosidad entre las muestras dopadas con respecto a las que están sin dopar, para ciclos higrotérmicos.

Además el comportamiento frente al amarilleamiento es postivo en todos los casos (b* tiende hacia el azul), por lo que se continua con la disminución de la velocidad de degradación de los polímeros, controlando la formación de radicales libres dentro de la matriz, gracias a la presencia del GO.

Los valores de los parámetros ΔE*, C* y h° presentan los siguientes valores máximos:

	0% GO	*0,50% GO*	*1,00% GO*
ΔE*	REa 2,65	REa 2,70	REa 2,58
C*	Paa -0,59	REa 0,49	REa 0,56
h°	REa -54,66°	REa -40,35°	REa -39,33°

Tabla 9.28 –Valores máximos presentes en los tres parámetros ΔE, C* y h°, de las pinturas al agua dopadas con GO y expuestas a los ciclos HT.*

Estos valores máximos del ensayo son menores que para la exposición a la luz UV que era mucho más agresivo, comprobándose como la muestra de pintura REa es la más sensible a este tipo de envejecimiento. Aún así son valores muy moderados, mejorando el comportamiento de las muestras sin reforzar.

Las muestras de pintura con contenido de disolvente orgánico y refuerzo de rGO, presentan valores dispares con respecto a la luminosidad, de esta manera la muestras PAd y PPd empeoran su comportamiento con altos porcentajes de rGO, debido probablemente a una falta de dispersión dentro de la matriz por formación de aglomerados de láminas de rGO.

Las muestras de pintura PSd y REd mejoran cuando se aumenta el porcentaje, de 2,21% para 0,5% a 3,81% para un 1% y de -0,74% para un 0,5% a un 1,00% para un 1% de contenido de rGO en peso respectivamente

El valor del parámetro b* sólo tiende hacia el azul para el caso de la muestra PPd1%, en el resto de las muestras los resultados son prácticamente todos cercanos al cero, para valores absolutos, lo que indica un comportamiento parecido a las muestras sin reforzar.

Para los valores máximos de ΔE, C* y h° se tiene:

	0% rGO	*0,50% rGO*	*1,00% rGO*
ΔE*	PPd 5,92	PPd 5,97	PPd 5,76
C*	PPd 2,35	PAd 5,35	PAd 4,61
h°	PPd -114,50°	PPd -114,63°	PPd -110,04°

Tabla 9.29 –Valores máximos presentes en los tres parámetros ΔE, C* y h°, de las pinturas con disolvente orgánico dopadas con rGO y expuestas a los ciclos HT.*

Se observa como la pintura PPd es la más sensible a los cambios durante el ensayo de envejecimiento de ciclos higrotérmicos, siendo valores bastante moderados. Después de 35 días de exposición la diferencia de color supera el valor 5 en decimales, en los casos máximos.

8.1.5 Efecto de los agentes atmosféricos

Las pruebas de exposición natural requieren de mucho tiempo, antes del deterioro significativo observable, por lo que para reducir el tiempo de prueba se han desarrollado exposiciones aceleradas. Los resultados obtenidos, en estos ensayos de envejecimiento natural, tienen mala reproducibilidad (poca fiabilidad de los resultados) ya que se pueden iniciar procesoso no controlados, pero son fiables si van en sintonía con los obtenidos por los acelerados (Fekete y Lengyel, 2005)[185].

Se procede al análisis de los resultados obtenidos en el ensayo de envejecimiento natural.

[185] Los datos relativos a los cambios sufridos en las muestras sometidas al ambiente exterior, se reflejan de la p.317 a la p.343.

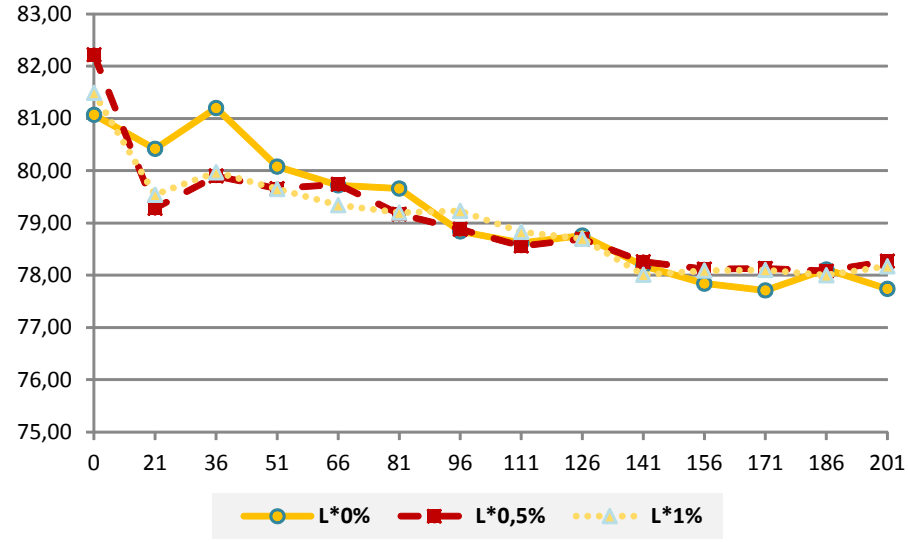
Pintura acrílica al agua — Tanda 002

Exposición al ambiente exterior — Gráficos

Muestra de Paa de la tanda 002 sometida a los agentes atmosféricos.

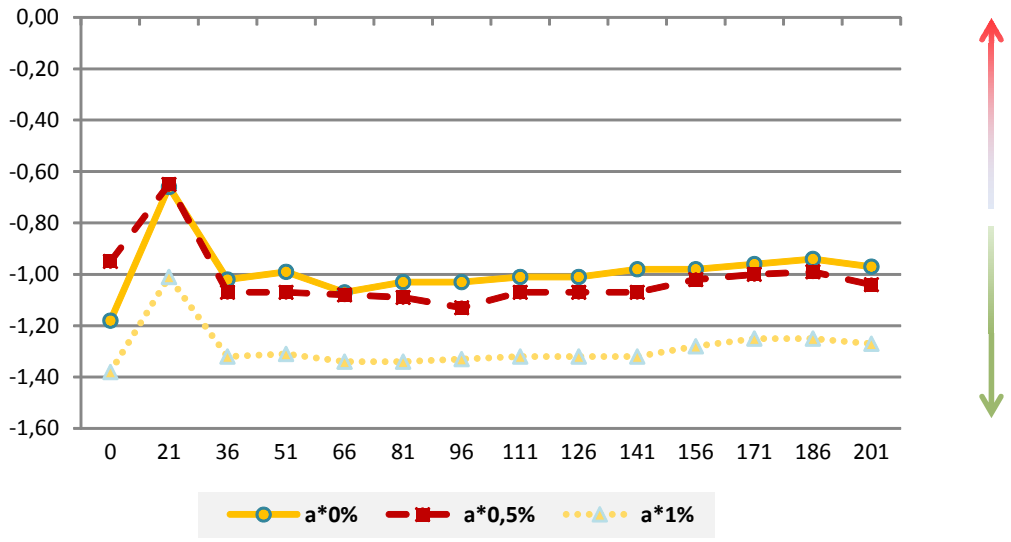
L*	0	21	36	51	66	81	96	111	126	141	156	171	186	201	días
L*0%	81,07	80,42	81,20	80,08	79,72	79,66	78,84	78,62	78,76	78,18	77,84	77,71	78,11	77,74	0,00% GO
L*0,5%	82,22	79,28	79,90	79,66	79,74	79,17	78,88	78,56	78,69	78,26	78,12	78,13	78,08	78,27	0,50% GO
L*1%	81,49	79,54	79,97	79,65	79,34	79,20	79,23	78,83	78,70	78,01	78,09	78,10	78,00	78,17	1,00% GO

gráfico Paa002-L* — **Luminosidad**



a*	0	21	36	51	66	81	96	111	126	141	156	171	186	201	días
a*0%	-1,18	-0,66	-1,02	-0,99	-1,07	-1,03	-1,03	-1,01	-1,01	-0,98	-0,98	-0,96	-0,94	-0,97	0,00% GO
a*0,5%	-0,95	-0,65	-1,07	-1,07	-1,08	-1,09	-1,13	-1,07	-1,07	-1,07	-1,02	-1,00	-0,99	-1,04	0,50% GO
a*1%	-1,38	-1,01	-1,32	-1,31	-1,34	-1,34	-1,33	-1,32	-1,32	-1,32	-1,28	-1,25	-1,25	-1,27	1,00% GO

gráfico Paa002-a* — **Tendencia rojo/verde**

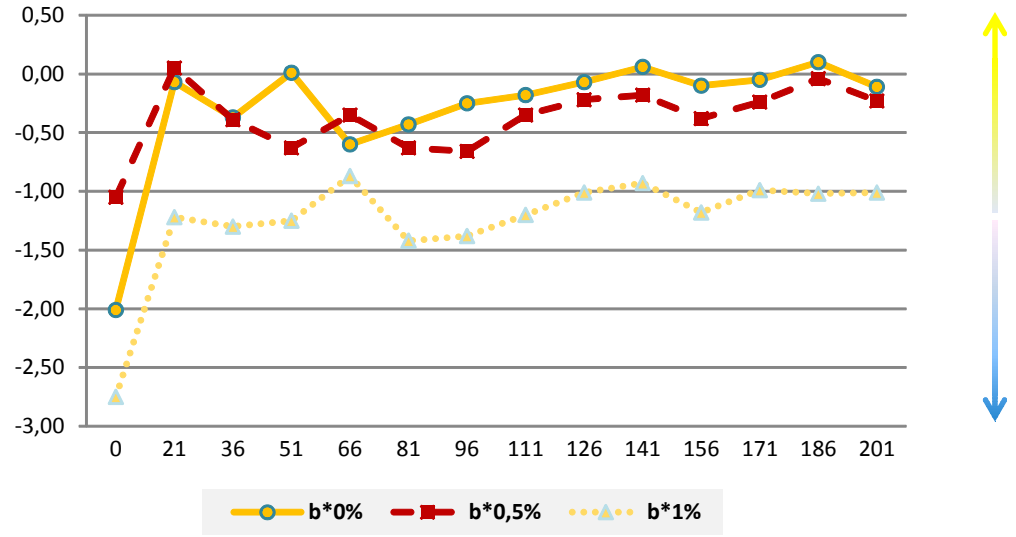


Pintura acrílica al agua sometida a los agentes atmosféricos.

b*	0	21	36	51	66	81	96	111	126	141	156	171	186	201	días
b*0%	-2,01	-0,07	-0,37	0,01	-0,60	-0,43	-0,25	-0,18	-0,07	0,06	-0,10	-0,05	0,10	-0,11	0,00% GO
b*0,5%	-1,05	0,05	-0,39	-0,63	-0,35	-0,63	-0,66	-0,35	-0,22	-0,18	-0,38	-0,24	-0,04	-0,23	0,50% GO
b*1%	-2,75	-1,22	-1,30	-1,25	-0,87	-1,42	-1,38	-1,20	-1,01	-0,93	-1,18	-0,99	-1,02	-1,01	1,00% GO

gráfico Paa002-b*

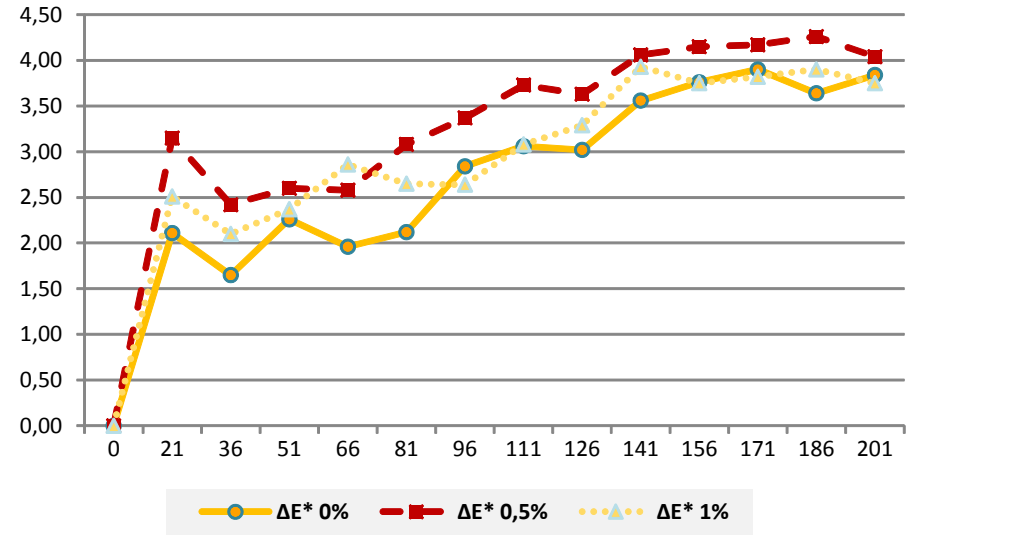
Tendencia amarillo/azul



ΔE*	0	21	36	51	66	81	96	111	126	141	156	171	186	201	días
ΔE* 0%	0,00	2,11	1,65	2,26	1,96	2,12	2,84	3,06	3,02	3,56	3,76	3,90	3,64	3,84	0,00% GO
ΔE* 0,5%	0,00	3,15	2,42	2,60	2,58	3,08	3,37	3,73	3,63	4,06	4,15	4,17	4,26	4,04	0,50% GO
ΔE* 1%	0,00	2,51	2,10	2,37	2,86	2,65	2,64	3,08	3,29	3,93	3,75	3,82	3,90	3,75	1,00% GO

gráfico Paa002-ΔE

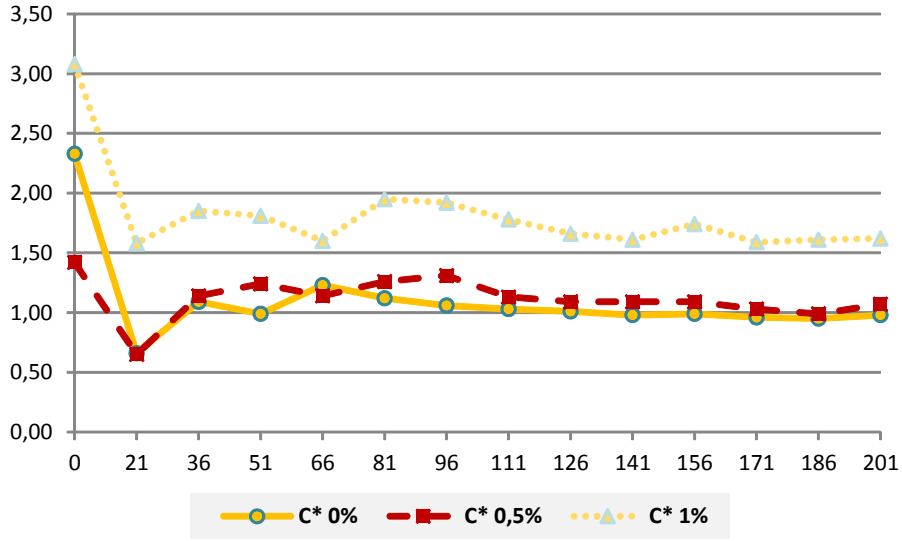
Diferencia color



Pintura acrílica al agua sometida a los agentes atmosféricos.

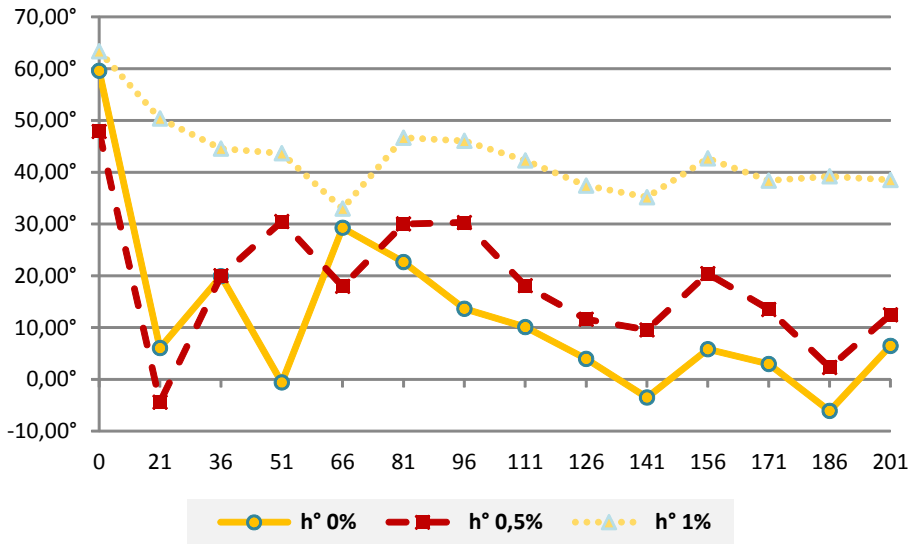
C*	0	21	36	51	66	81	96	111	126	141	156	171	186	201	días
C* 0%	2,33	0,66	1,09	0,99	1,23	1,12	1,06	1,03	1,01	0,98	0,99	0,96	0,95	0,98	0,00% GO
C* 0,5%	1,42	0,65	1,14	1,24	1,14	1,26	1,31	1,13	1,09	1,09	1,09	1,03	0,99	1,07	0,50% GO
C* 1%	3,08	1,58	1,85	1,81	1,60	1,95	1,92	1,78	1,66	1,61	1,74	1,59	1,61	1,62	1,00% GO

gráfico Paa002-C* **Croma (saturación)**



h°	0	21	36	51	66	81	96	111	126	141	156	171	186	201	días
h° 0%	59,58°	6,05°	19,94°	-0,58°	29,28°	22,66°	13,64°	10,11°	3,96°	-3,50°	5,83°	2,98°	-6,07°	6,47°	0,00% GO
h° 0,5%	47,86°	-4,40°	20,03°	30,49°	17,96°	30,03°	30,29°	18,11°	11,62°	9,55°	20,43°	13,50°	2,31°	12,47°	0,50% GO
h° 1%	63,35°	50,38°	44,56°	43,66°	32,99°	46,66°	46,06°	42,27°	37,42°	35,17°	42,67°	38,38°	39,21°	38,49°	1,00% GO

gráfico Paa002-h° **Tono angular (Δh°=matiz)**



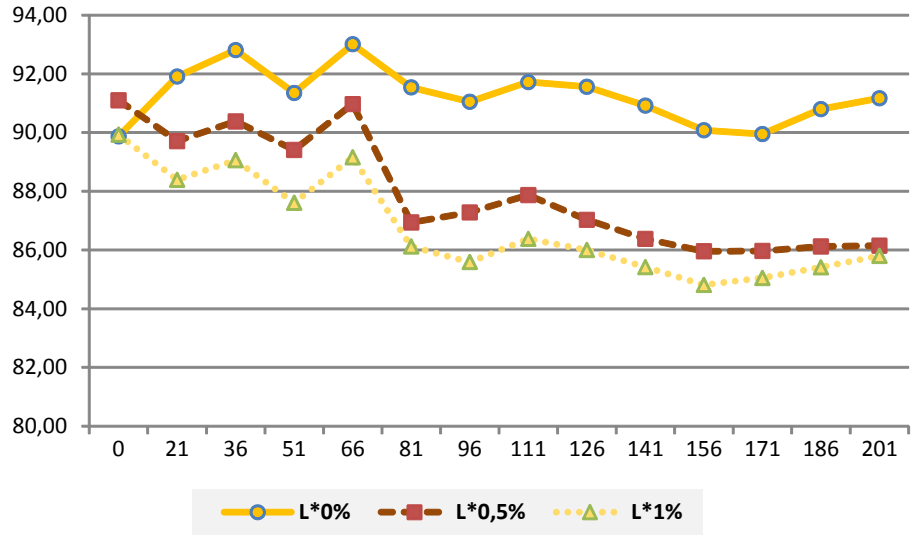
Pintura Alquídica con disolvente — Tanda 002

Exposición al ambiente exterior — Gráficos

Muestra de la tanda 002 sometida a los agentes atmosféricos.

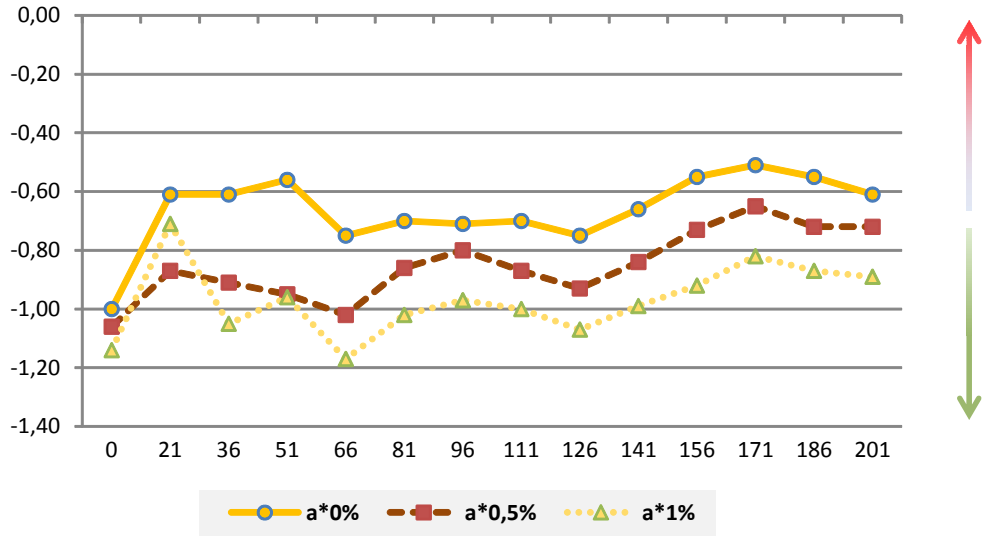
L*	0	21	36	51	66	81	96	111	126	141	156	171	186	201	días
L*0%	89,87	91,91	92,81	91,35	93,01	91,54	91,05	91,72	91,56	90,92	90,08	89,95	90,80	91,17	0,00% rGO
L*0,5%	91,10	89,71	90,38	89,41	90,97	86,94	87,28	87,87	87,03	86,38	85,96	85,97	86,12	86,15	0,50% rGO
L*1%	89,93	88,39	89,06	87,61	89,16	86,12	85,59	86,38	86,00	85,42	84,81	85,05	85,41	85,80	1,00% rGO

gráfico PAd002-L* — **Luminosidad**



a*	0	21	36	51	66	81	96	111	126	141	156	171	186	201	días
a*0%	-1,00	-0,61	-0,61	-0,56	-0,75	-0,70	-0,71	-0,70	-0,75	-0,66	-0,55	-0,51	-0,55	-0,61	0,00% rGO
a*0,5%	-1,06	-0,87	-0,91	-0,95	-1,02	-0,86	-0,80	-0,87	-0,93	-0,84	-0,73	-0,65	-0,72	-0,72	0,50% rGO
a*1%	-1,14	-0,71	-1,05	-0,96	-1,17	-1,02	-0,97	-1,00	-1,07	-0,99	-0,92	-0,82	-0,87	-0,89	1,00% rGO

gráfico PAd002-a* — **Tendencia rojo/verde**

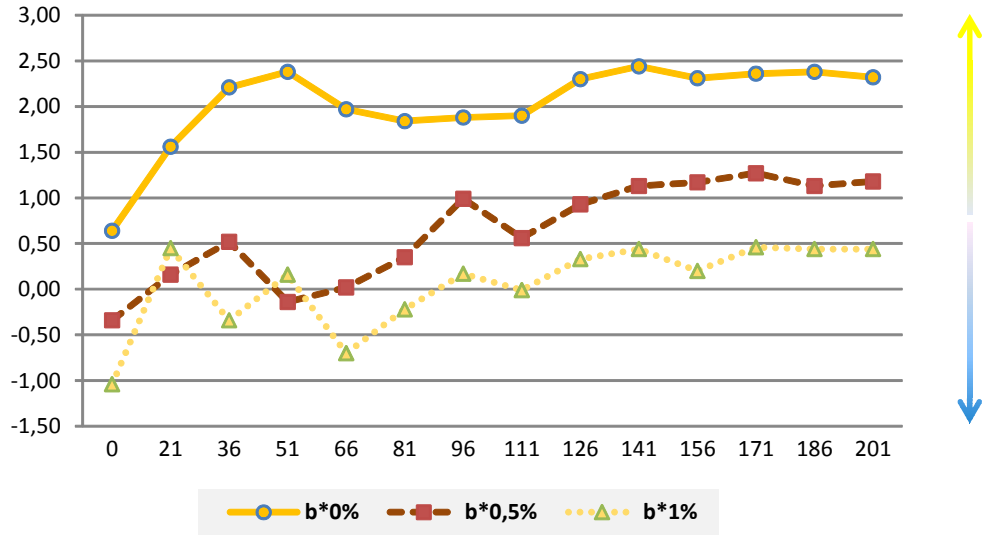


Pintura alquídica con disolvente orgánico sometida a los agentes atmosféricos.

b*	0	21	36	51	66	81	96	111	126	141	156	171	186	201	días
b*0%	0,64	1,56	2,21	2,38	1,97	1,84	1,88	1,90	2,30	2,44	2,31	2,36	2,38	2,32	0,00% rGO
b*0,5%	-0,34	0,16	0,52	-0,14	0,02	0,35	0,99	0,56	0,93	1,13	1,17	1,27	1,13	1,18	0,50% rGO
b*1%	-1,04	0,45	-0,34	0,16	-0,70	-0,22	0,17	-0,01	0,33	0,44	0,20	0,46	0,44	0,44	1,00% rGO

gráfico PAd002-b*

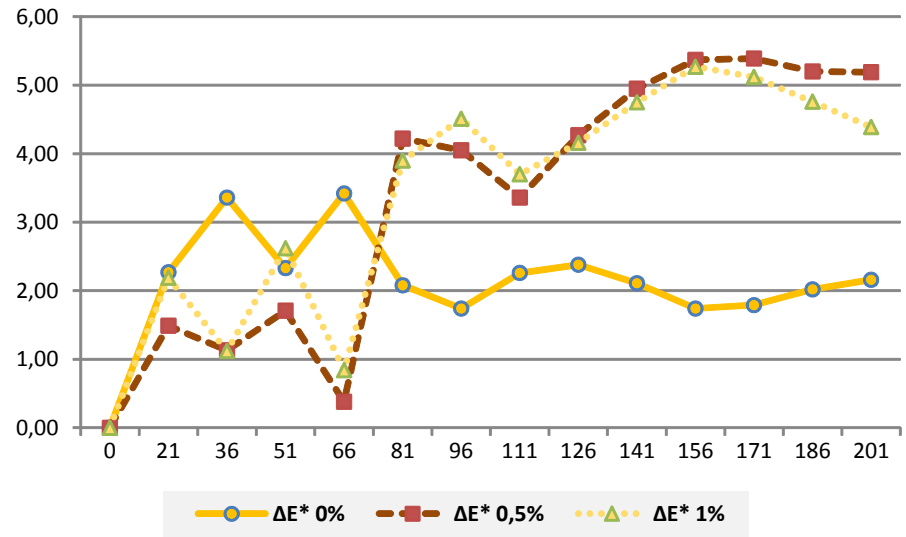
Tendencia amarillo/azul



ΔE*	0	21	36	51	66	81	96	111	126	141	156	171	186	201	días
ΔE* 0%	0,00	2,27	3,36	2,33	3,42	2,08	1,74	2,26	2,38	2,11	1,74	1,79	2,02	2,16	0,00% rGO
ΔE* 0,5%	0,00	1,49	1,13	1,71	0,38	4,22	4,05	3,36	4,27	4,95	5,37	5,39	5,20	5,19	0,50% rGO
ΔE* 1%	0,00	2,19	1,12	2,62	0,84	3,90	4,51	3,70	4,16	4,75	5,27	5,12	4,76	4,39	1,00% rGO

gráfico PAd002-ΔE

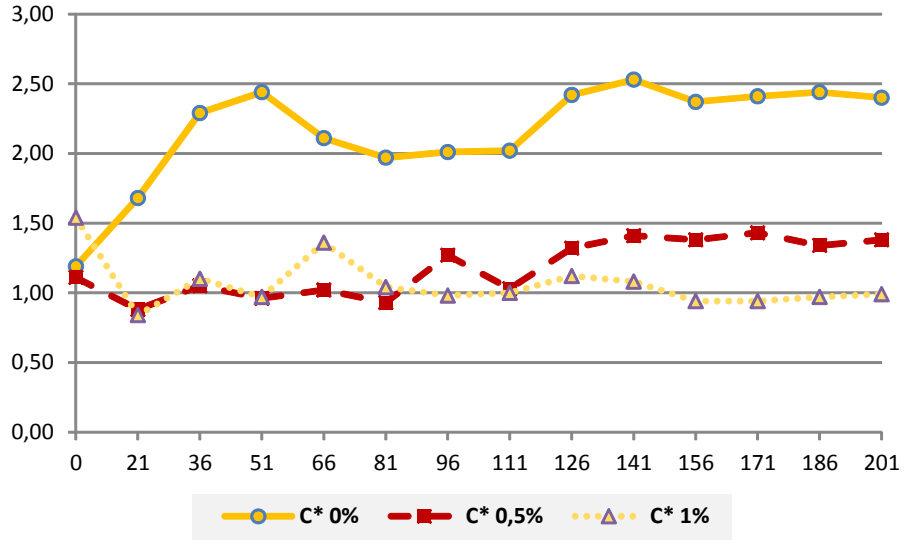
Diferencia color



Pintura alquídica con disolvente orgánico sometida a los agentes atmosféricos.

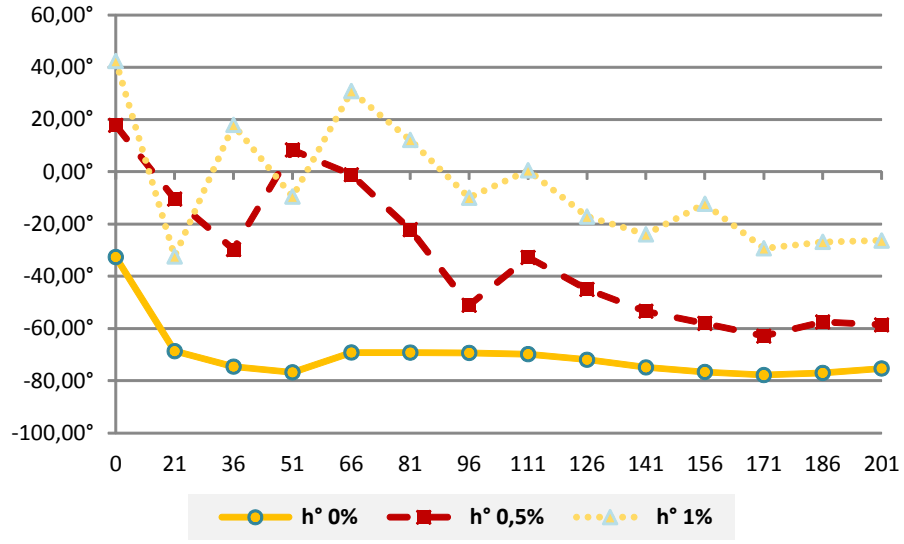
C*	0	21	36	51	66	81	96	111	126	141	156	171	186	201	días
C* 0%	1,19	1,68	2,29	2,44	2,11	1,97	2,01	2,02	2,42	2,53	2,37	2,41	2,44	2,40	0,00% rGO
C* 0,5%	1,11	0,88	1,05	0,96	1,02	0,93	1,27	1,03	1,32	1,41	1,38	1,43	1,34	1,38	0,50% rGO
C* 1%	1,54	0,84	1,10	0,97	1,36	1,04	0,98	1,00	1,12	1,08	0,94	0,94	0,97	0,99	1,00% rGO

gráfico PAd002-C* **Cromo (saturación)**



h°	0	21	36	51	66	81	96	111	126	141	156	171	186	201	días
h° 0%	-32,62°	-68,64°	-74,57°	-76,76°	-69,16°	-69,17°	-69,31°	-69,78°	-71,94°	-74,86°	-76,61°	-77,81°	-76,99°	-75,27°	0,00% rGO
h° 0,5%	17,78°	-10,42°	-29,74°	8,38°	-1,12°	-22,15°	-51,06°	-32,77°	-45,00°	-53,37°	-58,04°	-62,90°	-57,50°	-58,61°	0,50% rGO
h° 1%	42,37°	-32,37°	17,94°	-9,46°	30,89°	12,17°	-9,94°	0,57°	-17,14°	-23,96°	-12,26°	-29,29°	-26,83°	-26,31°	1,00% rGO

gráfico PAd002-h° **Tono angular (Δh°=matiz)**



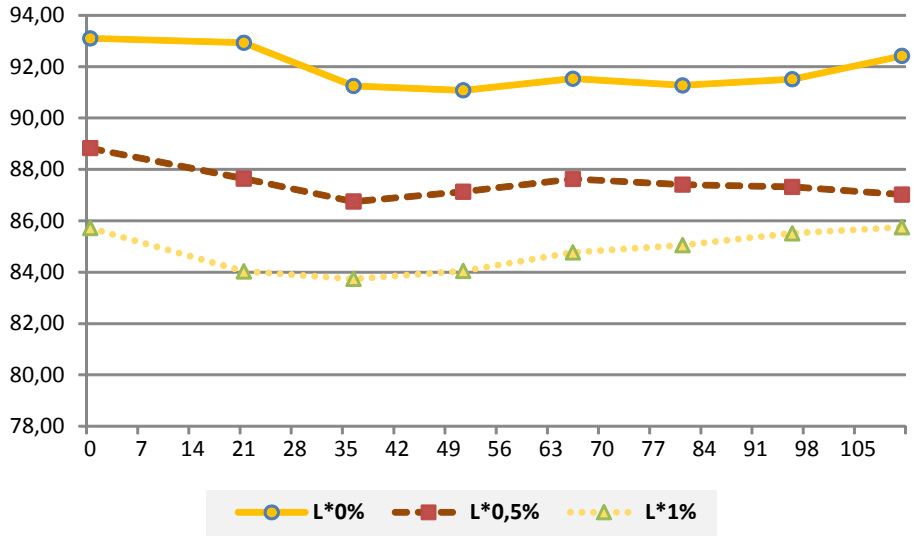
Pintura a la Cal al agua — Tanda 002

Exposición al ambiente exterior — Gráficos

Muestra de la tanda 002 sometida a los agentes atmosféricos.

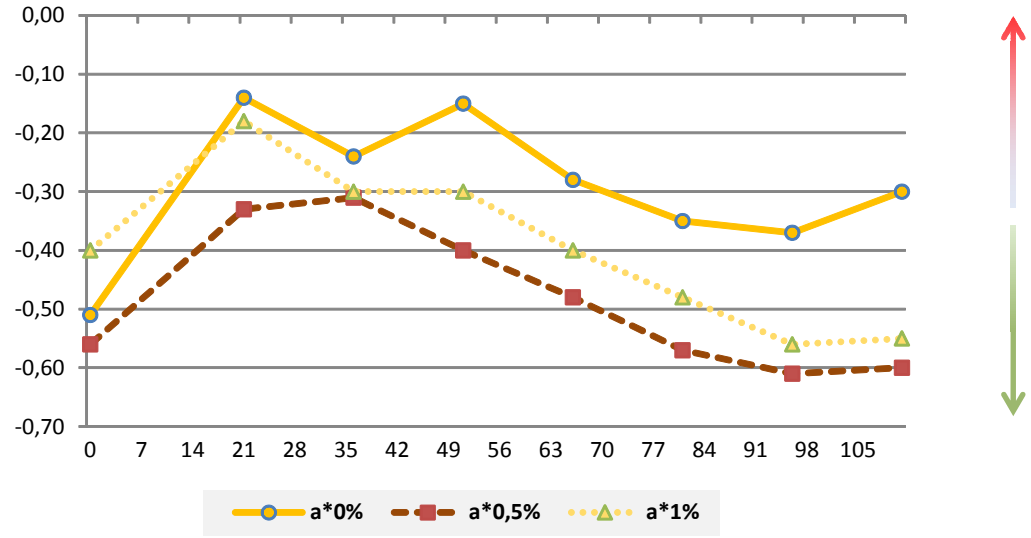
L*	0	21	36	51	66	81	96	111	días
L*0%	93,10	92,93	91,25	91,08	91,53	91,27	91,51	92,42	0,00% GO
L*0,5%	88,83	87,64	86,75	87,13	87,63	87,41	87,32	87,02	0,50% GO
L*1%	85,72	84,03	83,74	84,05	84,77	85,05	85,51	85,75	1,00% GO

gráfico PCa002-L* — **Luminosidad**



a*	0	21	36	51	66	81	96	111	días
a*0%	-0,51	-0,14	-0,24	-0,15	-0,28	-0,35	-0,37	-0,30	0,00% GO
a*0,5%	-0,56	-0,33	-0,31	-0,40	-0,48	-0,57	-0,61	-0,60	0,50% GO
a*1%	-0,40	-0,18	-0,30	-0,30	-0,40	-0,48	-0,56	-0,55	1,00% GO

gráfico PCa002-a* — **Tendencia rojo/verde**

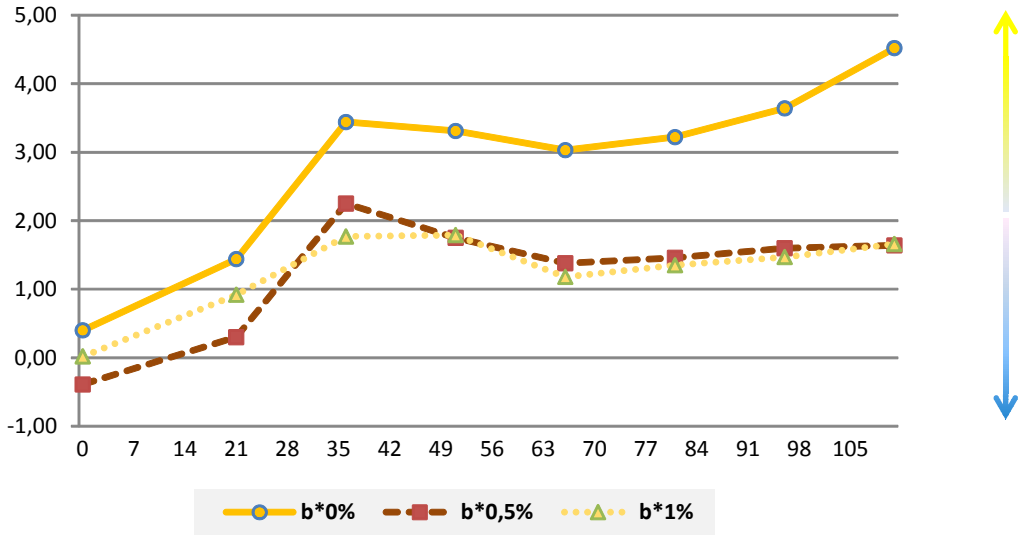


Pintura a la cal al agua sometida a los agentes atmosféricos.

b*	0	21	36	51	66	81	96	111	días
b*0%	0,40	1,44	3,44	3,31	3,03	3,22	3,64	4,52	0,00% GO
b*0,5%	-0,39	0,30	2,25	1,75	1,38	1,46	1,60	1,64	0,50% GO
b*1%	0,02	0,92	1,77	1,79	1,18	1,35	1,47	1,66	1,00% GO

gráfico PCa002-b*

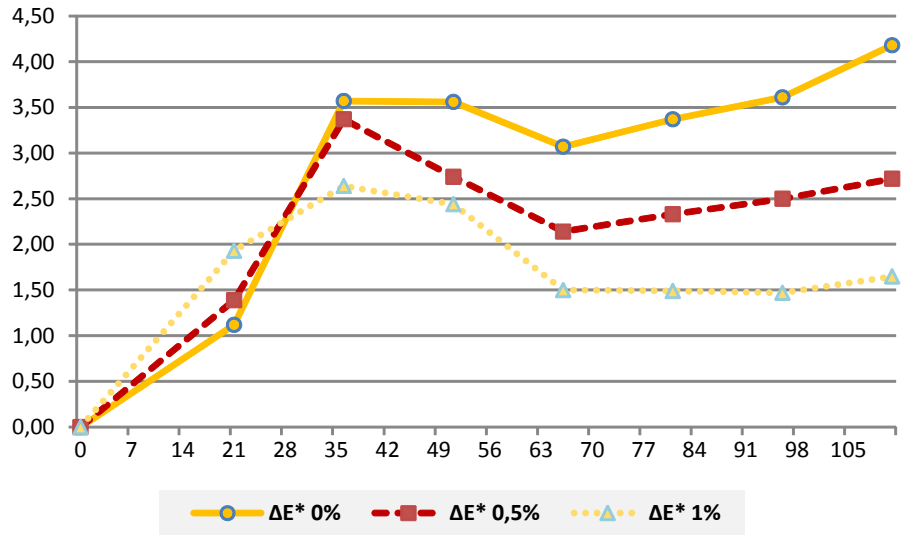
Tendencia amarillo/azul



ΔE*	0	21	36	51	66	81	96	111	días
ΔE* 0%	0,00	1,12	3,57	3,56	3,07	3,37	3,61	4,18	0,00% GO
ΔE* 0,5%	0,00	1,39	3,37	2,74	2,14	2,33	2,50	2,72	0,50% GO
ΔE* 1%	0,00	1,93	2,64	2,44	1,50	1,49	1,47	1,65	1,00% GO

gráfico PCa002-ΔE

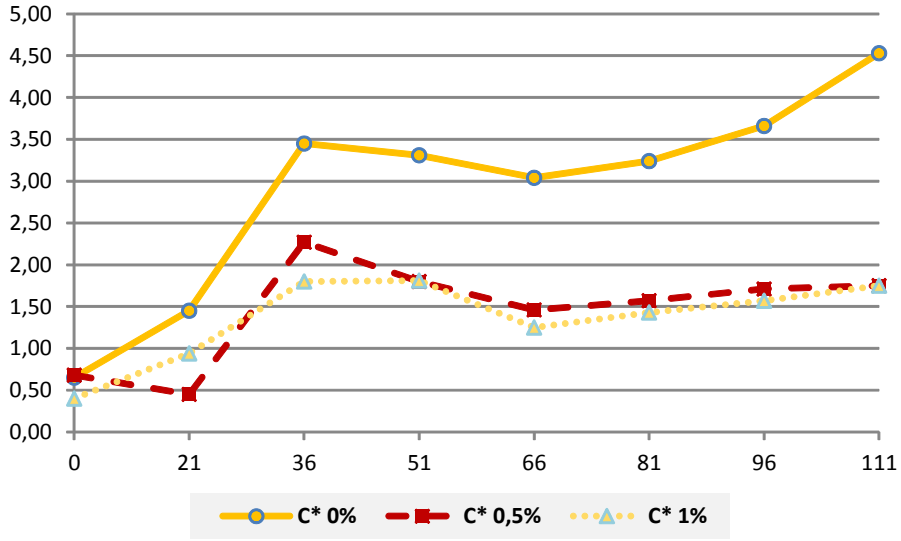
Diferencia color



Pintura a la cal al agua sometida a los agentes atmosféricos.

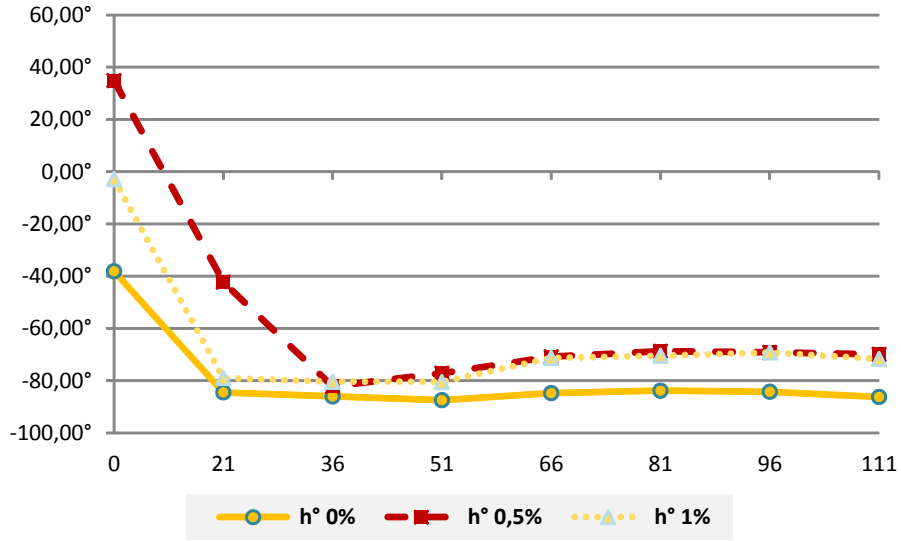
C*	0	21	36	51	66	81	96	111	días
C* 0%	0,65	1,45	3,45	3,31	3,04	3,24	3,66	4,53	0,00% GO
C* 0,5%	0,68	0,45	2,27	1,80	1,46	1,57	1,71	1,75	0,50% GO
C* 1%	0,40	0,94	1,80	1,81	1,25	1,43	1,57	1,75	1,00% GO

gráfico PCa002-C* **Croma (saturación)**



h°	0	21	36	51	66	81	96	111	días
h° 0%	-38,11°	-84,45°	-86,01°	-87,41°	-84,72°	-83,80°	-84,20°	-86,20°	0,00% GO
h° 0,5%	34,85°	-42,27°	-82,16°	-77,12°	-70,82°	-68,67°	-69,13°	-69,90°	0,50% GO
h° 1%	-2,86°	-78,93°	-80,38°	-80,49°	-71,27°	-70,43°	-69,15°	-71,67°	1,00% GO

gráfico PCa002- h° **Tono angular (Δh°=matiz)**



Pintura de Poliuretano al agua — Tanda 002

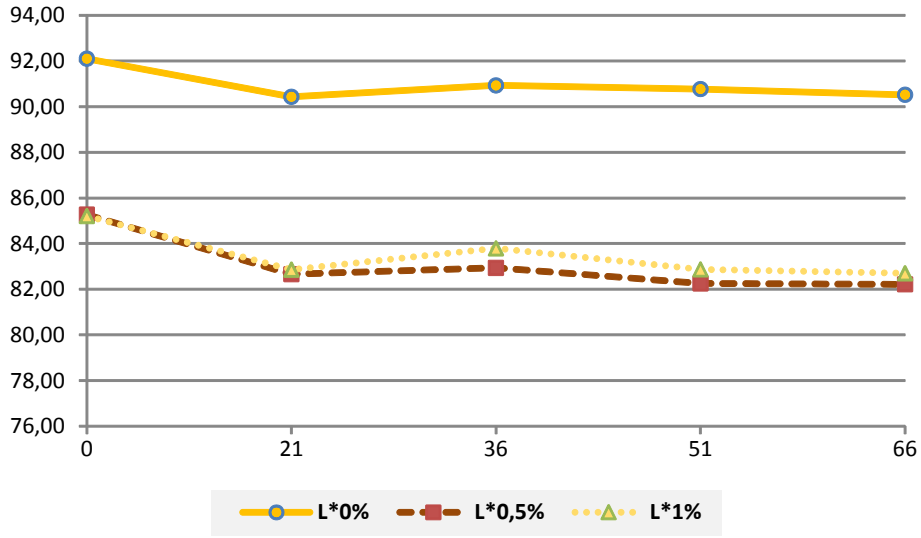
Exposición al ambiente exterior — Gráficos

Muestra de la tanda 002 sometida a los agentes atmosféricos.

L*	0	21	36	51	66	días
L*0%	92,10	90,43	90,93	90,77	90,52	0,00% GO
L*0,5%	85,27	82,66	82,94	82,26	82,22	0,50% GO
L*1%	85,21	82,86	83,79	82,87	82,70	1,00% GO

Luminosidad

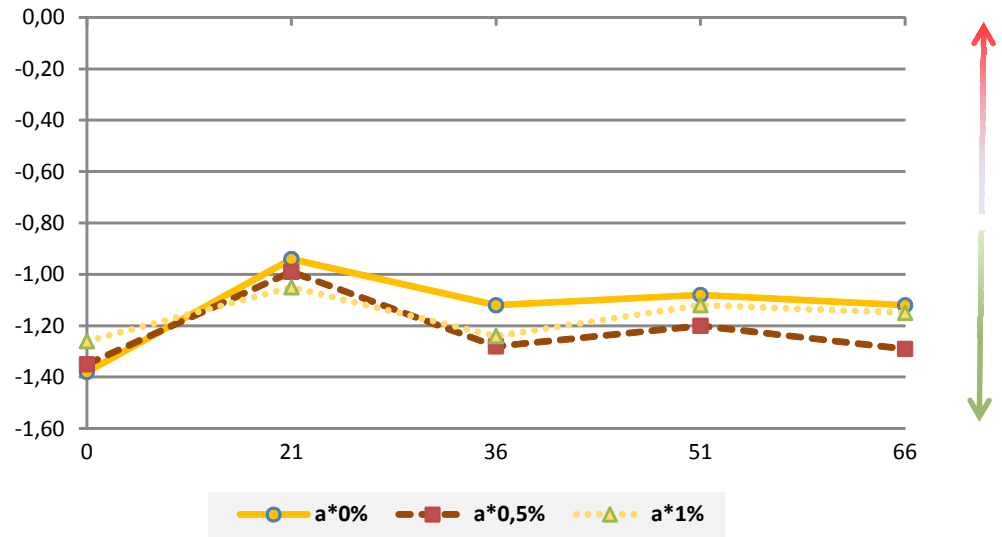
gráfico PPa002-L*



a*	0	21	36	51	66	días
a*0%	-1,38	-0,94	-1,12	-1,08	-1,12	0,00% GO
a*0,5%	-1,35	-0,99	-1,28	-1,20	-1,29	0,50% GO
a*1%	-1,26	-1,05	-1,24	-1,12	-1,15	1,00% GO

Tendencia rojo/verde

gráfico PPa002-a*

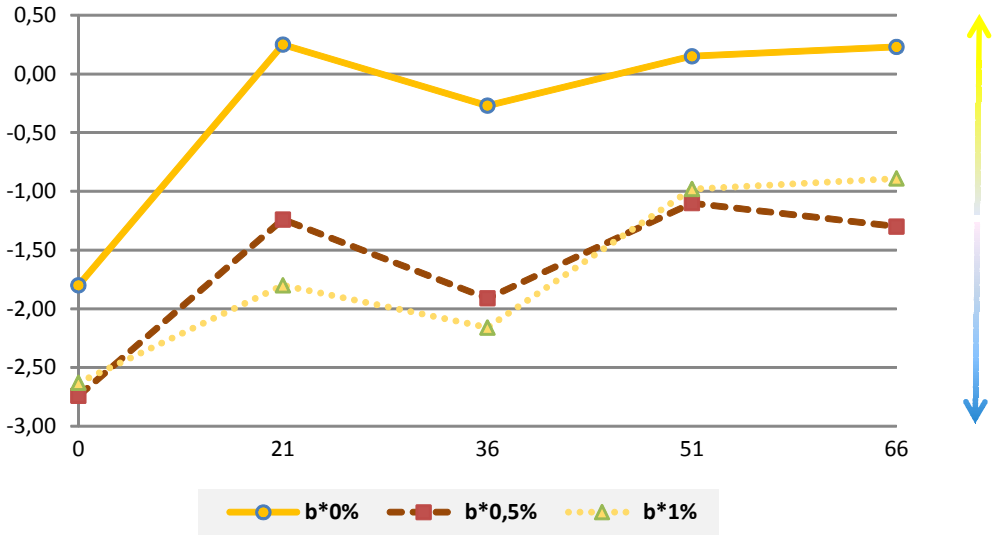


Pintura de poliuretano al agua sometida a los agentes atmosféricos.

b*	0	21	36	51	66	días
b*0%	-1,80	0,25	-0,27	0,15	0,23	0,00% GO
b*0,5%	-2,74	-1,24	-1,91	-1,10	-1,30	0,50% GO
b*1%	-2,63	-1,80	-2,16	-0,98	-0,89	1,00% GO

Tendencia amarillo/azul

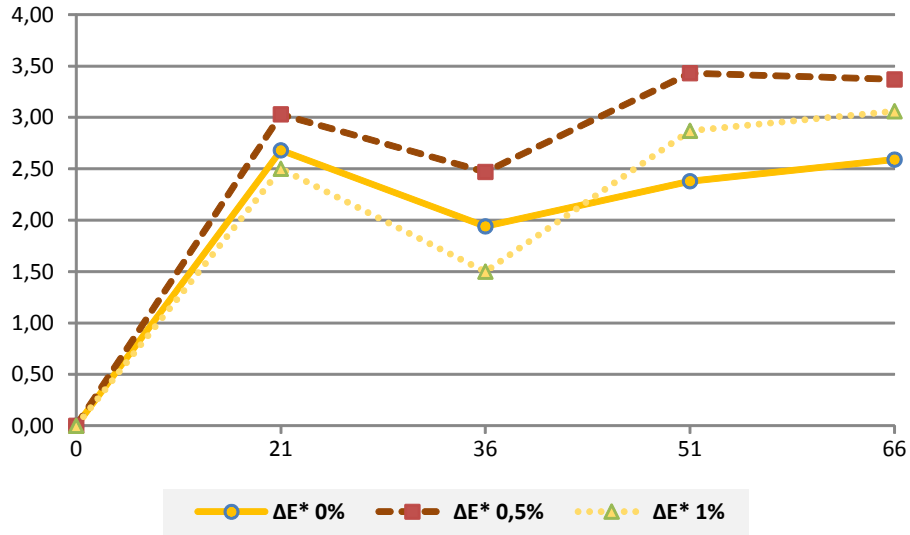
gráfico PPa002-b*



ΔE*	0	21	36	51	66	días
ΔE* 0%	0,00	2,68	1,94	2,38	2,59	0,00% GO
ΔE* 0,5%	0,00	3,03	2,47	3,43	3,37	0,50% GO
ΔE* 1%	0,00	2,50	1,50	2,87	3,06	1,00% GO

Diferencia color

gráfico PPa002-ΔE



Pintura de poliuretano al agua sometida a los agentes atmosféricos.

C*	0	21	36	51	66	días
C* 0%	2,27	0,97	1,15	1,09	1,14	0,00% GO
C* 0,5%	3,05	1,59	2,30	1,63	1,83	0,50% GO
C* 1%	2,92	2,08	2,49	1,49	1,45	1,00% GO

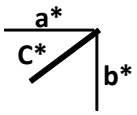
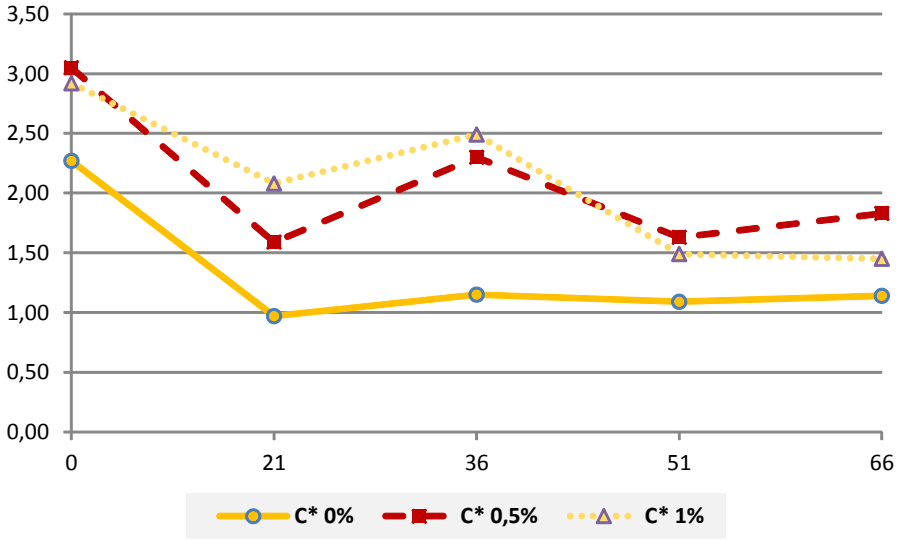


gráfico PPa002-C*

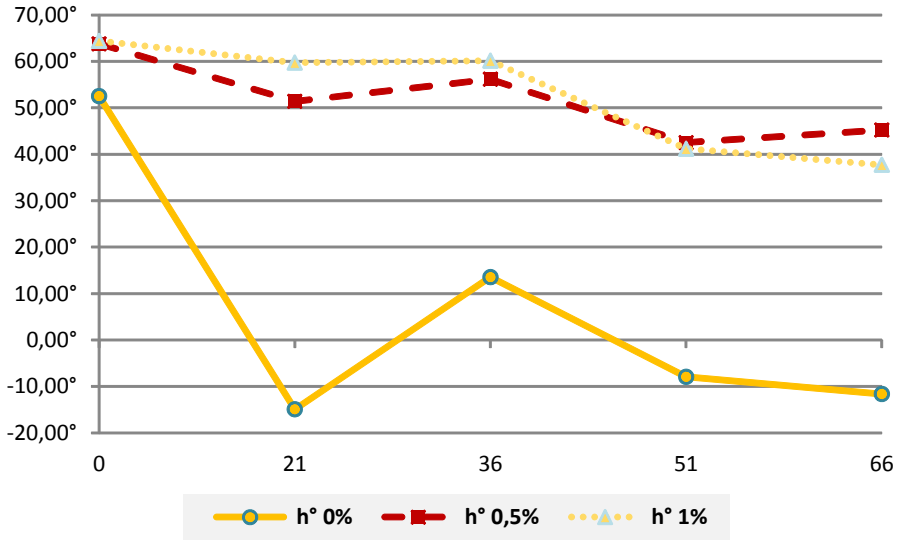
Croma (saturación)



h°	0	21	36	51	66	días
h° 0%	52,52°	-14,89°	13,55°	-7,91°	-11,60°	0,00% GO
h° 0,5%	63,77°	51,40°	56,17°	42,51°	45,22°	0,50% GO
h° 1%	64,40°	59,74°	60,14°	41,19°	37,74°	1,00% GO

gráfico PPa002-h°

Tono angular (Δh°=matiz)



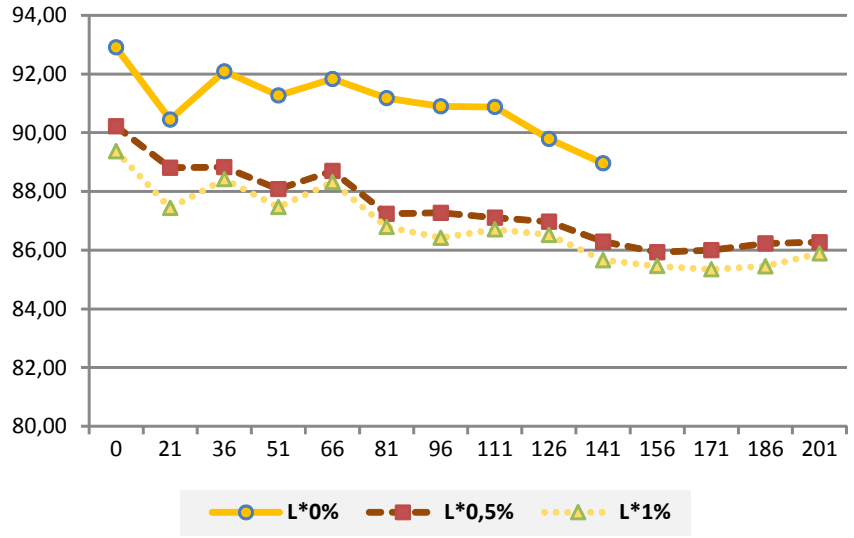
Pintura de Poliuretano con disolvente — Tanda 002

Exposición al ambiente exterior — Gráficos

Muestra de la tanda 002 sometida a los agentes atmosféricos.

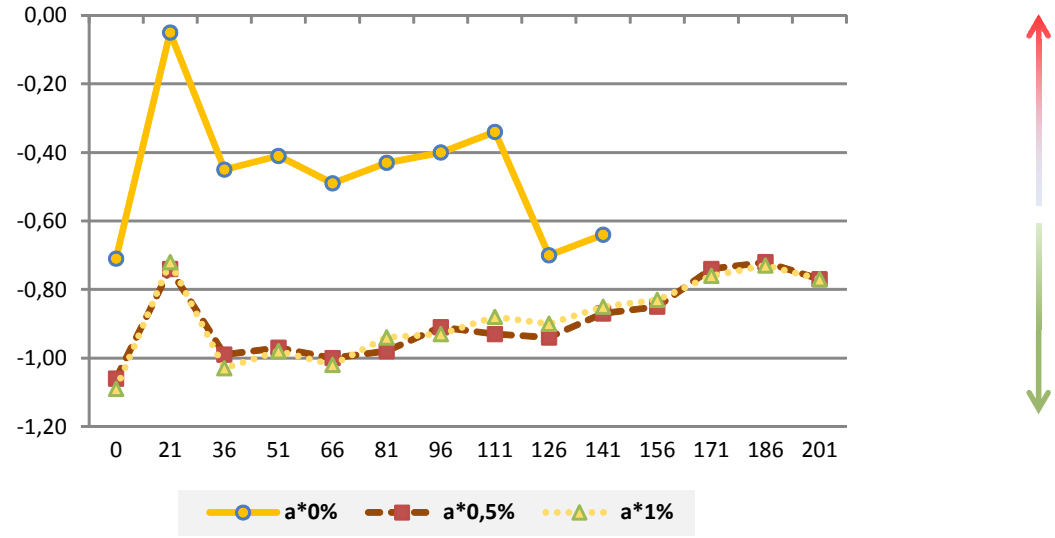
L*	0	21	36	51	66	81	96	111	126	141	156	171	186	201	días
L*0%	92,91	90,45	92,09	91,27	91,83	91,18	90,90	90,88	89,79	88,96					0,00% rGO
L*0,5%	90,22	88,81	88,83	88,08	88,70	87,24	87,27	87,11	86,97	86,29	85,93	86,00	86,23	86,27	0,50% rGO
L*1%	89,37	87,44	88,42	87,47	88,32	86,79	86,42	86,71	86,52	85,66	85,46	85,35	85,45	85,89	1,00% rGO

gráfico PPd002-L* — **Luminosidad**



a*	0	21	36	51	66	81	96	111	126	141	156	171	186	201	días
a*0%	-0,71	-0,05	-0,45	-0,41	-0,49	-0,43	-0,40	-0,34	-0,70	-0,64					0,00% rGO
a*0,5%	-1,06	-0,74	-0,99	-0,97	-1,00	-0,98	-0,91	-0,93	-0,94	-0,87	-0,85	-0,74	-0,72	-0,77	0,50% rGO
a*1%	-1,09	-0,72	-1,03	-0,98	-1,02	-0,94	-0,93	-0,88	-0,90	-0,85	-0,83	-0,76	-0,73	-0,77	1,00% rGO

gráfico PPd002-a* — **Tendencia rojo/verde**

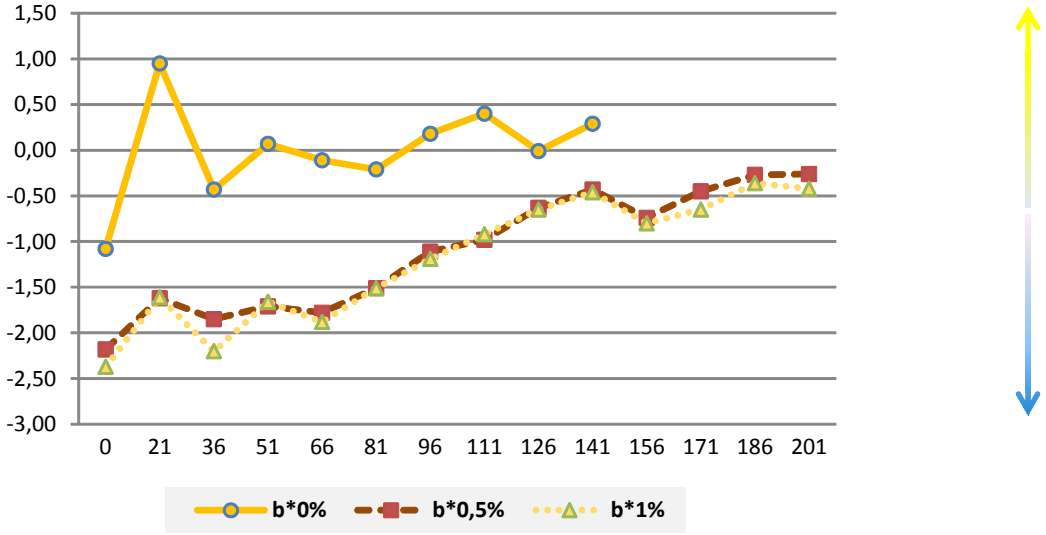


Pintura de poliuretano con disolvente orgánico sometida a los agentes atmosféricos.

b*	0	21	36	51	66	81	96	111	126	141	156	171	186	201	días
b*0%	-1,08	0,95	-0,43	0,07	-0,11	-0,21	0,18	0,40	-0,01	0,29					0,00% rGO
b*0,5%	-2,18	-1,62	-1,85	-1,71	-1,78	-1,51	-1,11	-0,98	-0,63	-0,43	-0,74	-0,45	-0,27	-0,26	0,50% rGO
b*1%	-2,37	-1,61	-2,20	-1,66	-1,88	-1,51	-1,19	-0,92	-0,65	-0,46	-0,80	-0,65	-0,36	-0,42	1,00% rGO

gráfico PPd002-b*

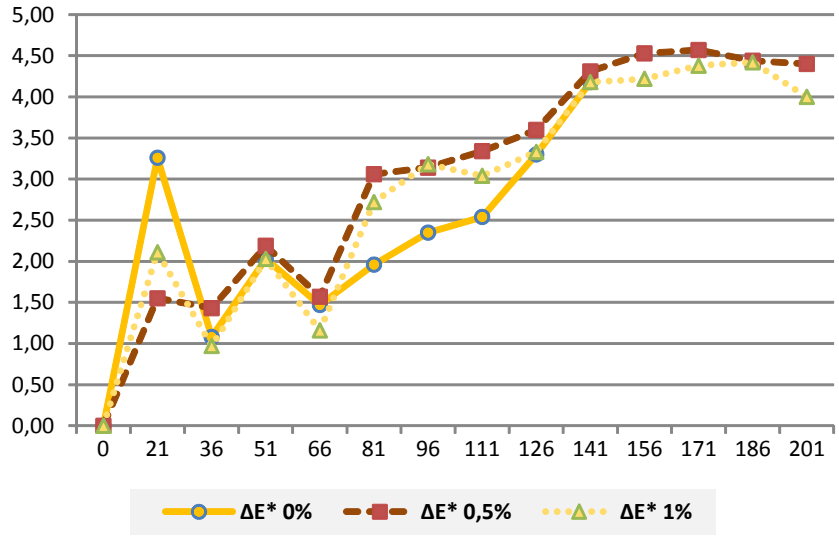
Tendencia amarillo/azul



ΔE*	0	21	36	51	66	81	96	111	126	141	156	171	186	201	días
ΔE* 0%	0,00	3,26	1,08	2,03	1,47	1,96	2,35	2,54	3,30	4,18					0,00% rGO
ΔE* 0,5%	0,00	1,55	1,43	2,19	1,57	3,06	3,14	3,34	3,60	4,31	4,53	4,57	4,44	4,40	0,50% rGO
ΔE* 1%	0,00	2,11	0,97	2,03	1,16	2,72	3,18	3,04	3,33	4,18	4,22	4,38	4,42	4,00	1,00% rGO

gráfico PPd002-ΔE

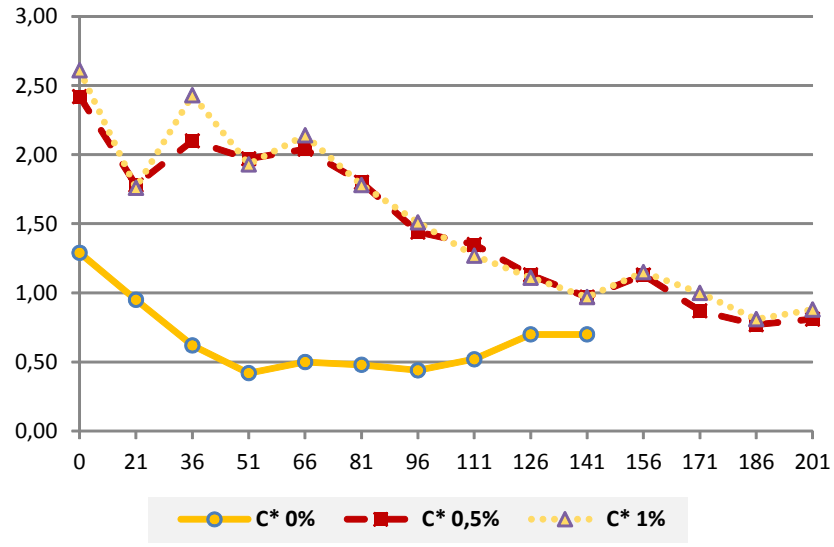
Diferencia color



Pintura de poliuretano con disolvente orgánico sometida a los agentes atmosféricos.

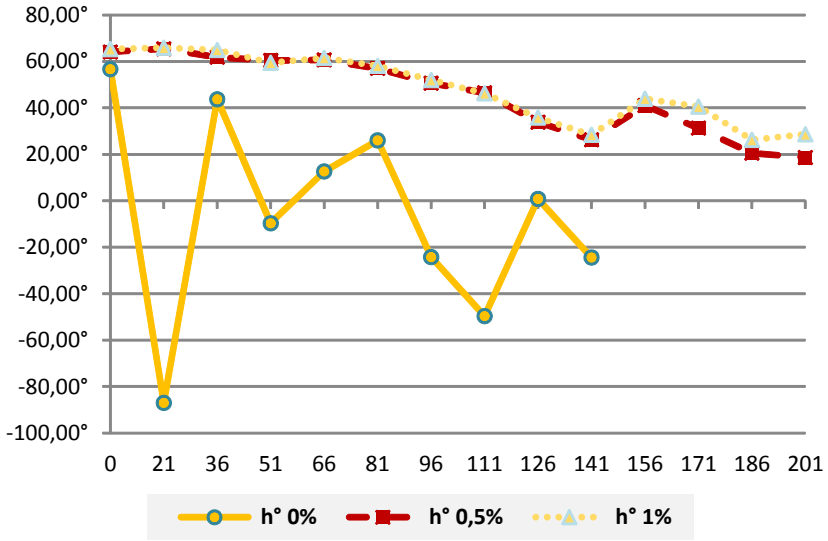
C*	0	21	36	51	66	81	96	111	126	141	156	171	186	201	días
C* 0%	1,29	0,95	0,62	0,42	0,50	0,48	0,44	0,52	0,70	0,70					0,00% rGO
C* 0,5%	2,42	1,78	2,10	1,97	2,04	1,80	1,44	1,35	1,13	0,97	1,13	0,87	0,77	0,81	0,50% rGO
C* 1%	2,61	1,76	2,43	1,93	2,14	1,78	1,51	1,27	1,11	0,97	1,15	1,00	0,81	0,88	1,00% rGO

gráfico PPd002-C* **Croma (saturación)**



h°	0	21	36	51	66	81	96	111	126	141	156	171	186	201	días
h° 0%	56,68°	-86,99°	43,70°	-9,69°	12,65°	26,03°	-24,23°	-49,64°	0,82°	-24,38°					0,00% rGO
h° 0,5%	64,07°	65,45°	61,85°	60,44°	60,67°	57,02°	50,65°	46,50°	33,83°	26,30°	41,04°	31,30°	20,56°	18,66°	0,50% rGO
h° 1%	65,30°	65,91°	64,91°	59,44°	61,52°	58,10°	51,99°	46,27°	35,84°	28,42°	43,95°	40,54°	26,25°	28,61°	1,00% rGO

gráfico PPd002- h° **Tono angular (Δh°=matiz)**



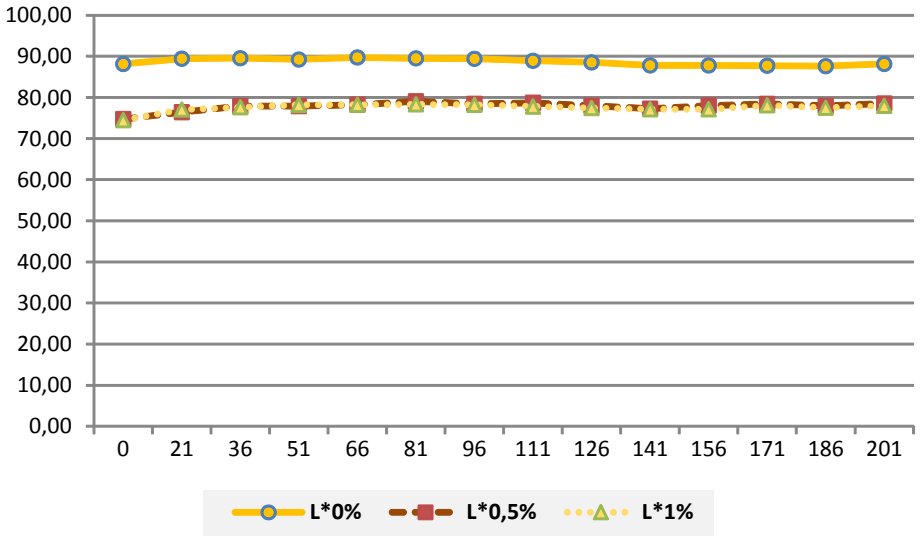
Pintura de Silicato al agua — Tanda 002

Exposición al ambiente exterior — Gráficos

Muestra de la tanda 002 sometida a los agentes atmosféricos.

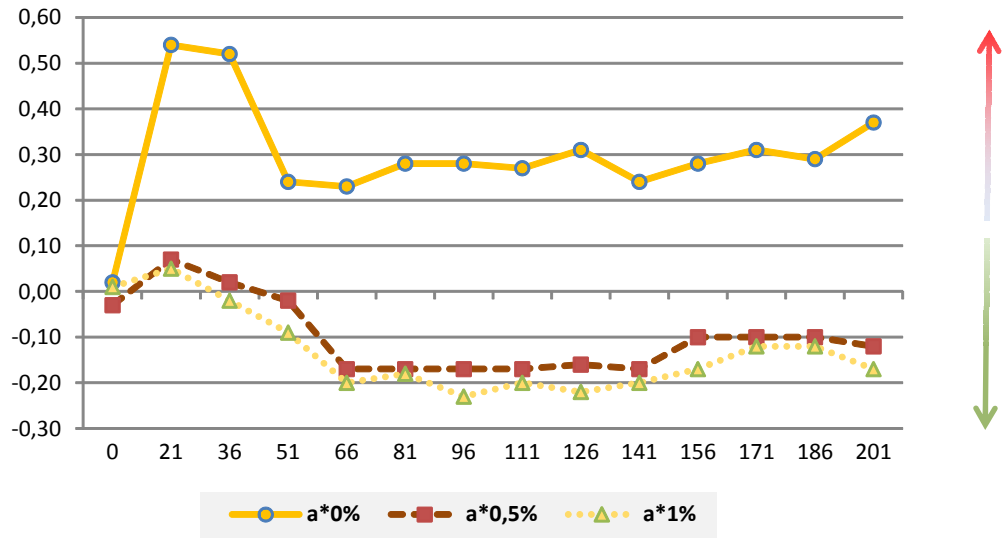
L*	0	21	36	51	66	81	96	111	126	141	156	171	186	201	días
L*0%	88,14	89,44	89,55	89,23	89,73	89,52	89,41	88,94	88,53	87,81	87,79	87,74	87,62	88,15	0,00% GO
L*0,5%	74,76	76,43	77,92	77,89	78,26	79,06	78,47	78,71	77,99	77,29	78,02	78,46	77,96	78,55	0,50% GO
L*1%	74,48	77,07	77,63	78,21	78,24	78,33	78,22	77,80	77,43	77,11	77,13	78,08	77,50	77,97	1,00% GO

gráfico PSa002-L* — **Luminosidad**



a*	0	21	36	51	66	81	96	111	126	141	156	171	186	201	días
a*0%	0,02	0,54	0,52	0,24	0,23	0,28	0,28	0,27	0,31	0,24	0,28	0,31	0,29	0,37	0,00% GO
a*0,5%	-0,03	0,07	0,02	-0,02	-0,17	-0,17	-0,17	-0,17	-0,16	-0,17	-0,10	-0,10	-0,10	-0,12	0,50% GO
a*1%	0,01	0,05	-0,02	-0,09	-0,20	-0,18	-0,23	-0,20	-0,22	-0,20	-0,17	-0,12	-0,12	-0,17	1,00% GO

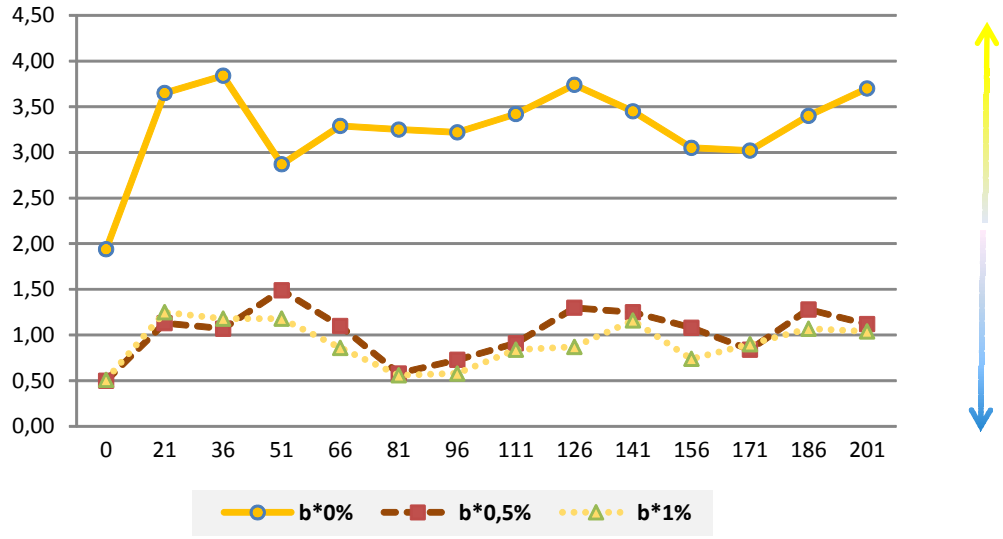
gráfico PSa002-a* — **Tendencia rojo/verde**



Pintura de silicato al agua sometida a los agentes atmosféricos.

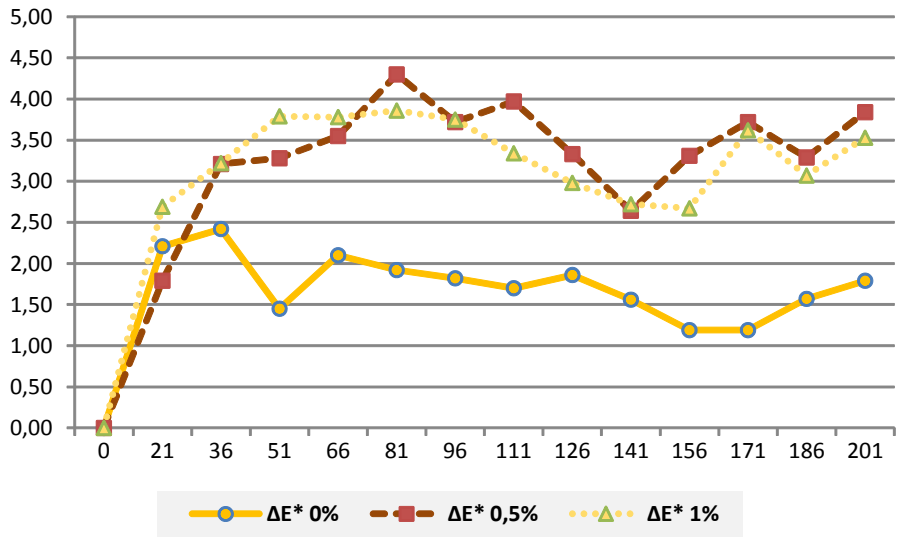
b*	0	21	36	51	66	81	96	111	126	141	156	171	186	201	días
b*0%	1,94	3,65	3,84	2,87	3,29	3,25	3,22	3,42	3,74	3,45	3,05	3,02	3,40	3,70	0,00% GO
b*0,5%	0,50	1,13	1,07	1,49	1,10	0,58	0,73	0,91	1,30	1,25	1,08	0,84	1,28	1,12	0,50% GO
b*1%	0,51	1,25	1,18	1,18	0,86	0,56	0,58	0,84	0,87	1,16	0,74	0,90	1,07	1,04	1,00% GO

gráfico PSa002-b* **Tendencia amarillo/azul**



ΔE*	0	21	36	51	66	81	96	111	126	141	156	171	186	201	días
ΔE* 0%	0,00	2,21	2,42	1,45	2,10	1,92	1,82	1,70	1,86	1,56	1,19	1,19	1,57	1,79	0,00% GO
ΔE* 0,5%	0,00	1,79	3,21	3,28	3,55	4,30	3,72	3,97	3,33	2,64	3,31	3,72	3,29	3,84	0,50% GO
ΔE* 1%	0,00	2,69	3,22	3,79	3,78	3,86	3,75	3,34	2,98	2,72	2,67	3,62	3,07	3,53	1,00% GO

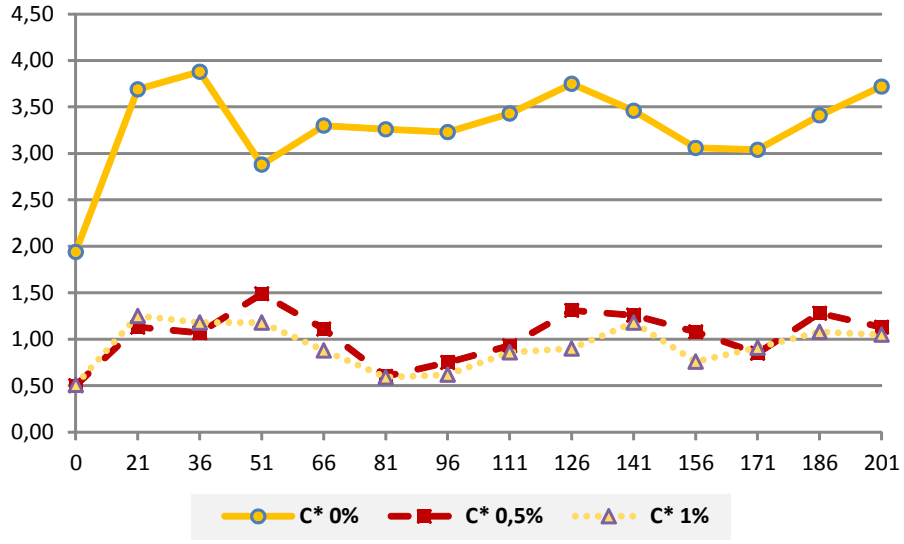
gráfico PSa002-ΔE **Diferencia color**



Pintura de silicato al agua sometida a los agentes atmosféricos.

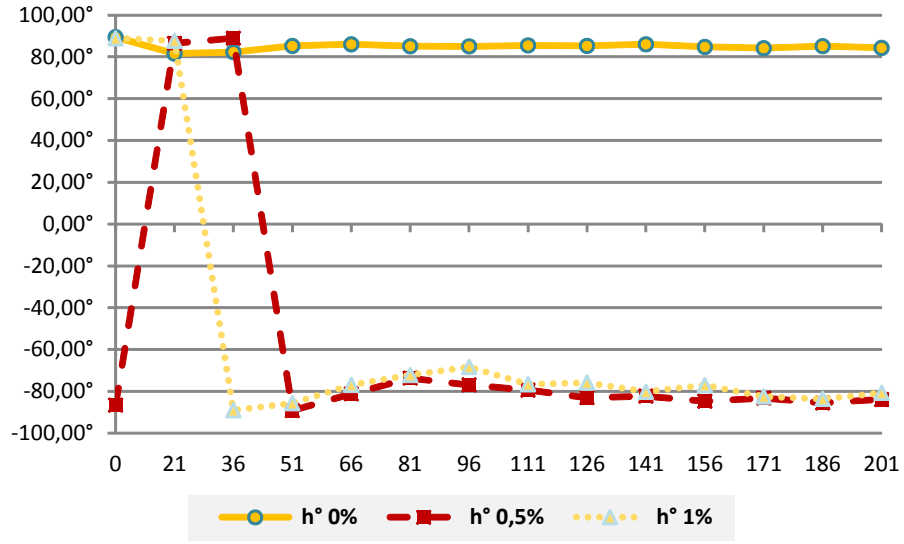
C*	0	21	36	51	66	81	96	111	126	141	156	171	186	201	días
C* 0%	1,94	3,69	3,88	2,88	3,30	3,26	3,23	3,43	3,75	3,46	3,06	3,04	3,41	3,72	0,00% GO
C* 0,5%	0,50	1,13	1,07	1,49	1,11	0,60	0,75	0,93	1,31	1,26	1,08	0,85	1,28	1,13	0,50% GO
C* 1%	0,51	1,25	1,18	1,18	0,88	0,59	0,62	0,86	0,90	1,18	0,76	0,91	1,08	1,05	1,00% GO

gráfico PSa002-C* **Croma (saturación)**



h°	0	21	36	51	66	81	96	111	126	141	156	171	186	201	días
h° 0%	89,41°	81,58°	82,29°	85,22°	86,00°	85,08°	85,03°	85,49°	85,26°	86,02°	84,75°	84,14°	85,12°	84,29°	0,00% GO
h° 0,5%	-86,57°	86,46°	88,93°	-89,23°	-81,21°	-73,66°	-76,89°	-79,42°	-82,98°	-82,26°	-84,71°	-83,21°	-85,53°	-83,88°	0,50% GO
h° 1%	88,88°	87,71°	-89,03°	-85,64°	-76,91°	-72,18°	-68,37°	-76,61°	-75,81°	-80,22°	-77,06°	-82,41°	-83,60°	-80,72°	1,00% GO

gráfico PSa002-h° **Tono angular (Δh°=matiz)**



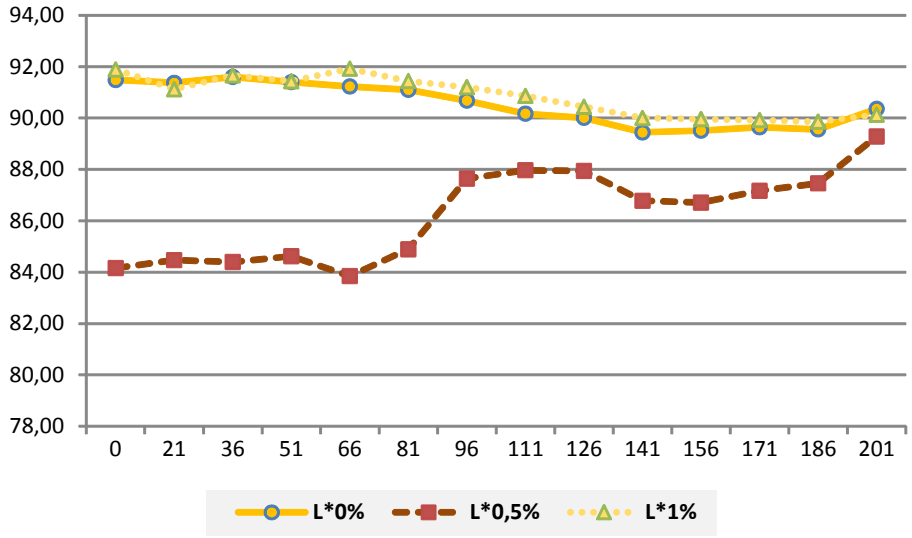
Pintura de Silicato con disolvente — Tanda 002

Exposición al ambiente exterior — Gráficos

Muestra de la tanda 002 sometida a los agentes atmosféricos.

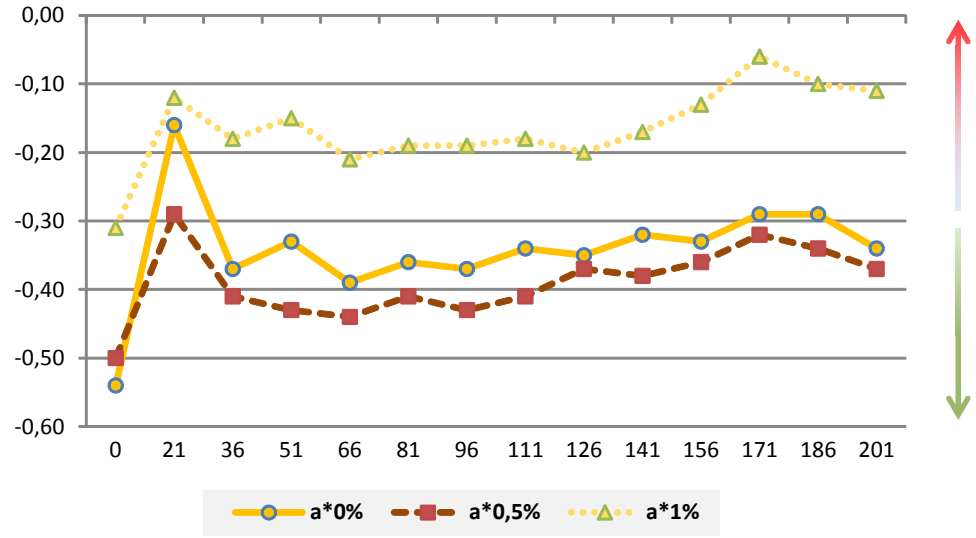
L*	0	21	36	51	66	81	96	111	126	141	156	171	186	201	días
L*0%	91,48	91,37	91,60	91,40	91,23	91,10	90,68	90,17	90,01	89,44	89,51	89,64	89,56	90,36	0,00% rGO
L*0,5%	84,16	84,47	84,40	84,62	83,85	84,89	87,64	87,97	87,94	86,78	86,71	87,17	87,46	89,28	0,50% rGO
L*1%	91,89	91,12	91,66	91,43	91,92	91,44	91,20	90,86	90,44	90,00	89,96	89,92	89,86	90,13	1,00% rGO

gráfico PSd002-L* — **Luminosidad**



a*	0	21	36	51	66	81	96	111	126	141	156	171	186	201	días
a*0%	-0,54	-0,16	-0,37	-0,33	-0,39	-0,36	-0,37	-0,34	-0,35	-0,32	-0,33	-0,29	-0,29	-0,34	0,00% rGO
a*0,5%	-0,50	-0,29	-0,41	-0,43	-0,44	-0,41	-0,43	-0,41	-0,37	-0,38	-0,36	-0,32	-0,34	-0,37	0,50% rGO
a*1%	-0,31	-0,12	-0,18	-0,15	-0,21	-0,19	-0,19	-0,18	-0,20	-0,17	-0,13	-0,06	-0,10	-0,11	1,00% rGO

gráfico PSd002-a* — **Tendencia rojo/verde**

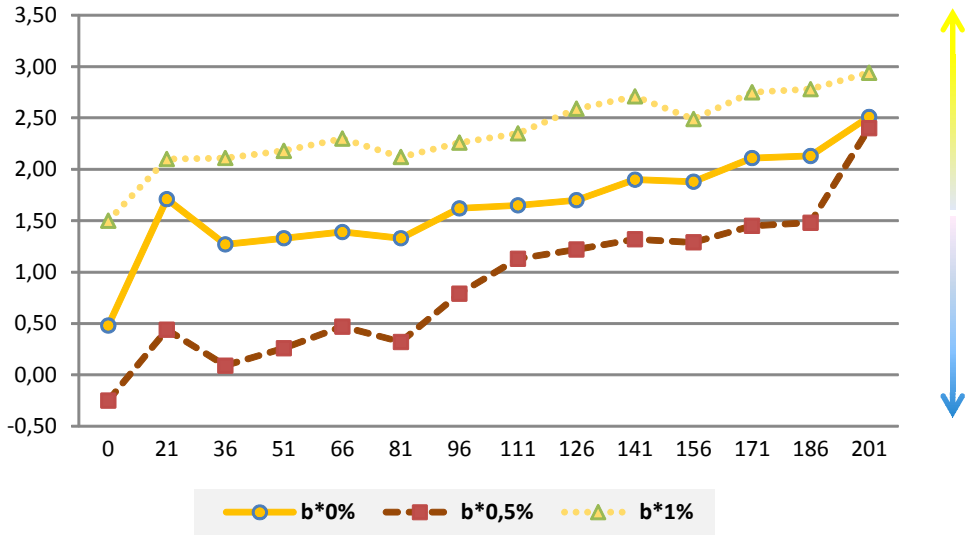


Pintura de silicato con disolvente orgánico sometida a los agentes atmosféricos.

b*	0	21	36	51	66	81	96	111	126	141	156	171	186	201	días
b*0%	0,48	1,71	1,27	1,33	1,39	1,33	1,62	1,65	1,70	1,90	1,88	2,11	2,13	2,51	0,00% rGO
b*0,5%	-0,25	0,44	0,09	0,26	0,47	0,32	0,79	1,13	1,22	1,32	1,29	1,45	1,48	2,40	0,50% rGO
b*1%	1,50	2,10	2,11	2,18	2,30	2,12	2,26	2,35	2,59	2,71	2,49	2,75	2,78	2,94	1,00% rGO

gráfico PSd002-b*

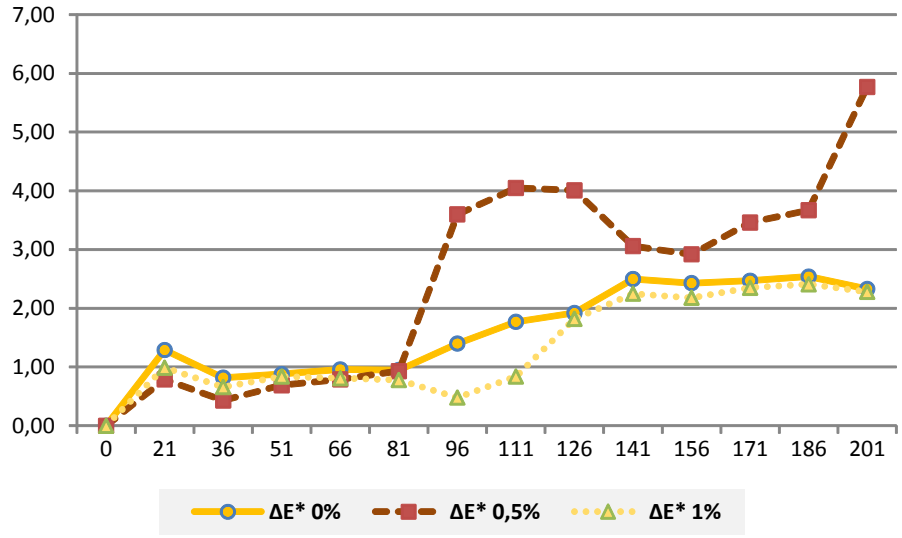
Tendencia amarillo/azul



ΔE*	0	21	36	51	66	81	96	111	126	141	156	171	186	201	días
ΔE* 0%	0,00	1,29	0,82	0,88	0,96	0,95	1,40	1,77	1,92	2,50	2,43	2,47	2,54	2,33	0,00% rGO
ΔE* 0,5%	0,00	0,79	0,43	0,69	0,79	0,93	3,60	4,05	4,01	3,06	2,92	3,46	3,67	5,77	0,50% rGO
ΔE* 1%	0,00	0,99	0,66	0,84	0,81	0,78	0,48	0,84	1,82	2,25	2,18	2,35	2,41	2,28	1,00% rGO

gráfico PSd002-ΔE

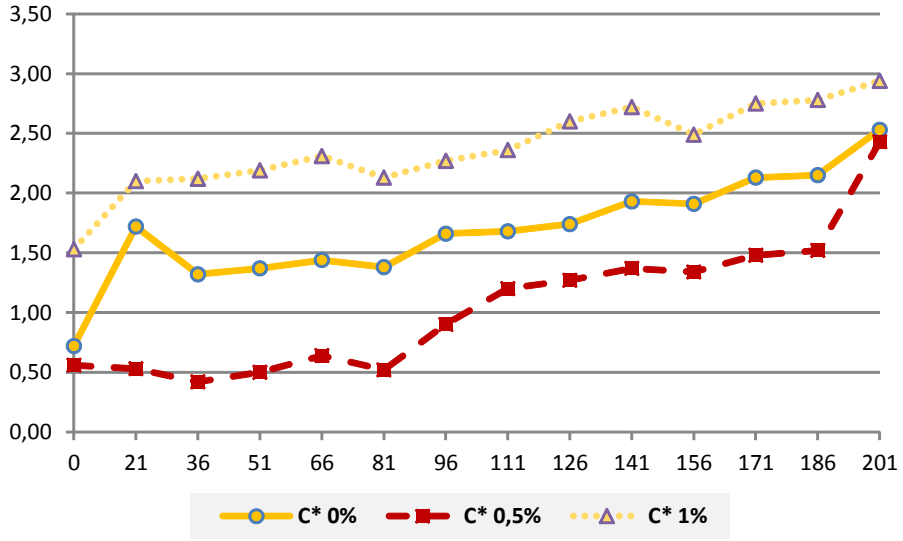
Diferencia color



Pintura de silicato con disolvente orgánico sometida a los agentes atmosféricos.

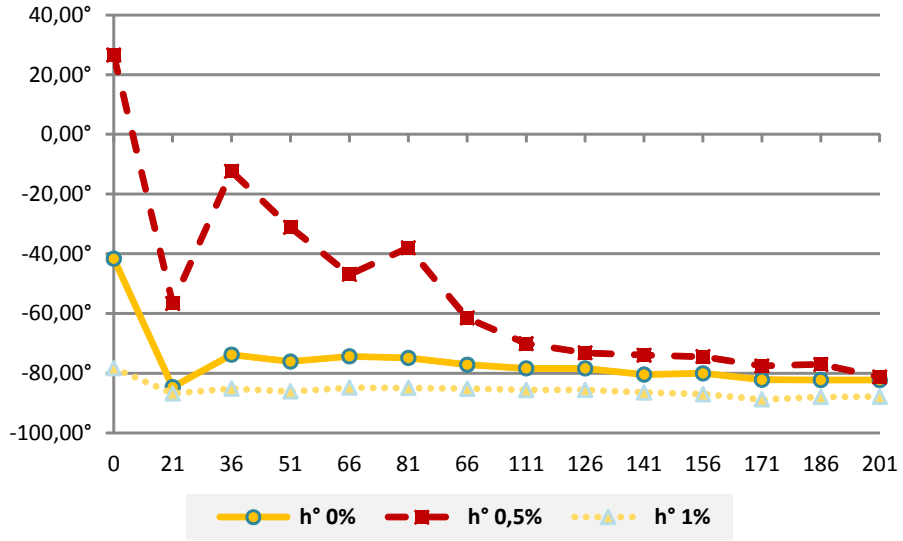
C*	0	21	36	51	66	81	96	111	126	141	156	171	186	201	días
C* 0%	0,72	1,72	1,32	1,37	1,44	1,38	1,66	1,68	1,74	1,93	1,91	2,13	2,15	2,53	0,00% rGO
C* 0,5%	0,56	0,53	0,42	0,50	0,64	0,52	0,90	1,20	1,27	1,37	1,34	1,48	1,52	2,43	0,50% rGO
C* 1%	1,53	2,10	2,12	2,19	2,31	2,13	2,27	2,36	2,60	2,72	2,49	2,75	2,78	2,94	1,00% rGO

gráfico PSd002-C* **Croma (saturación)**



h°	0	21	36	51	66	81	66	111	126	141	156	171	186	201	días
h° 0%	-41,63°	-84,65°	-73,76°	-76,07°	-74,33°	-74,85°	-77,13°	-78,36°	-78,37°	-80,44°	-80,04°	-82,17°	-82,25°	-82,29°	0,00% rGO
h° 0,5%	26,57°	-56,61°	-12,38°	-31,16°	-46,89°	-37,97°	-61,44°	-70,06°	-73,13°	-73,94°	-74,41°	-77,55°	-77,06°	-81,24°	0,50% rGO
h° 1%	-78,32°	-86,73°	-85,12°	-86,06°	-84,78°	-84,88°	-85,19°	-85,62°	-85,58°	-86,41°	-87,01°	-88,75°	-87,94°	-87,86°	1,00% rGO

gráfico PSd002-h° **Tono angular (Δh°=matiz)**



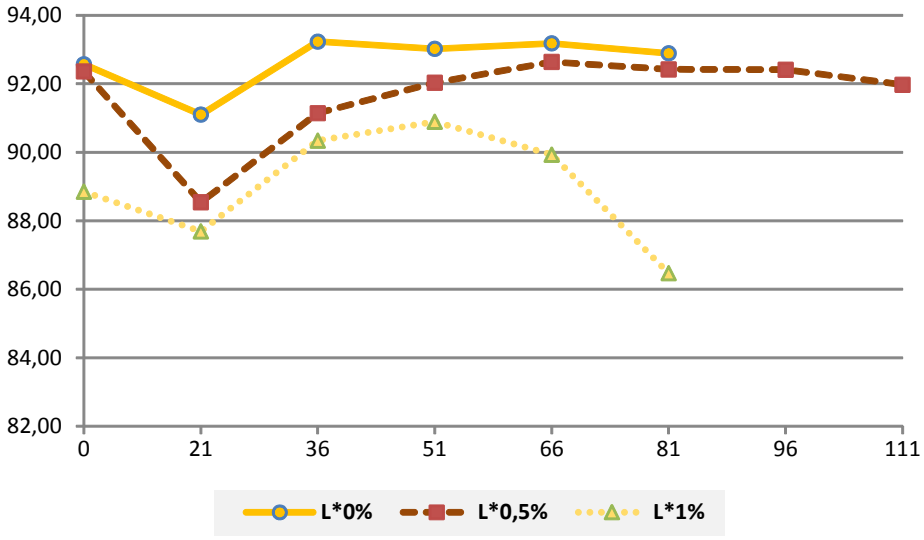
Resina Epoxi al agua — Tanda 002

Exposición al ambiente exterior — Gráficos

Muestra de la tanda 002 sometida a los agentes atmosféricos.

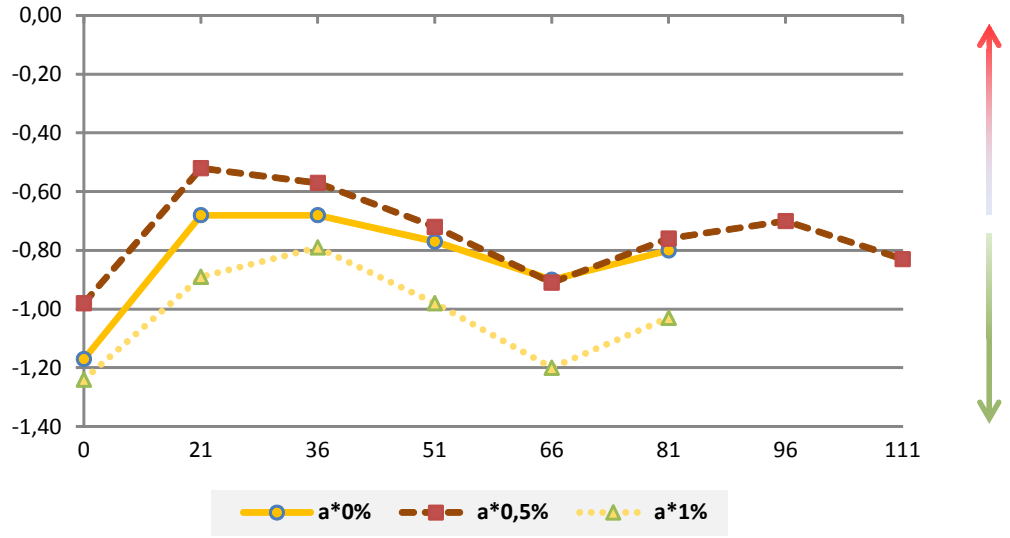
L*	0	21	36	51	66	81	96	111	días
L*0%	92,57	91,10	93,23	93,02	93,18	92,89			0,00% GO
L*0,5%	92,36	88,54	91,14	92,03	92,64	92,42	92,41	91,97	0,50% GO
L*1%	88,85	87,69	90,34	90,89	89,93	86,47			1,00% GO

gráfico REa002-L* — **Luminosidad**



a*	0	21	36	51	66	81	96	111	días
a*0%	-1,17	-0,68	-0,68	-0,77	-0,90	-0,80			0,00% GO
a*0,5%	-0,98	-0,52	-0,57	-0,72	-0,91	-0,76	-0,70	-0,83	0,50% GO
a*1%	-1,24	-0,89	-0,79	-0,98	-1,20	-1,03			1,00% GO

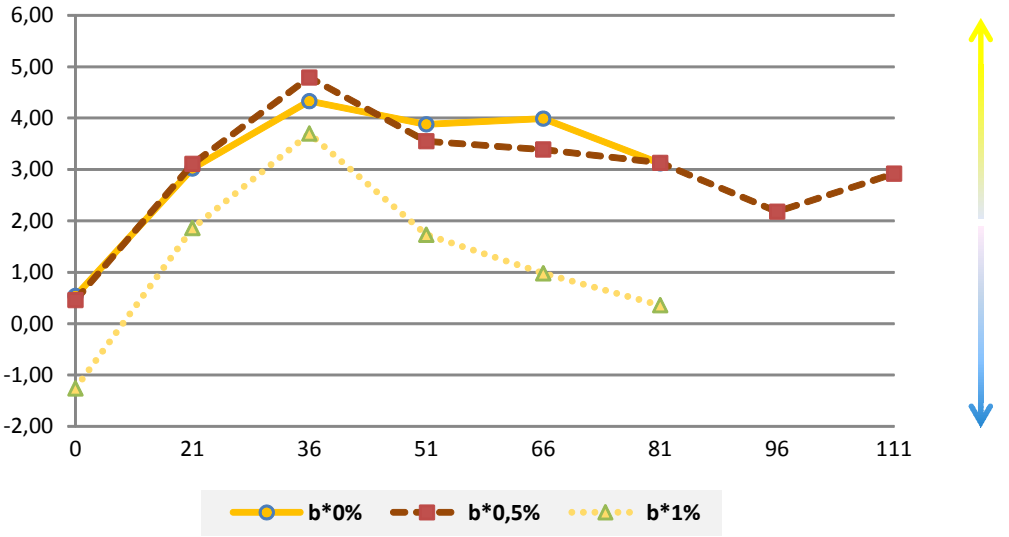
gráfico REa002-a* — **Tendencia rojo/verde**



Resina epoxi al agua sometida a los agentes atmosféricos.

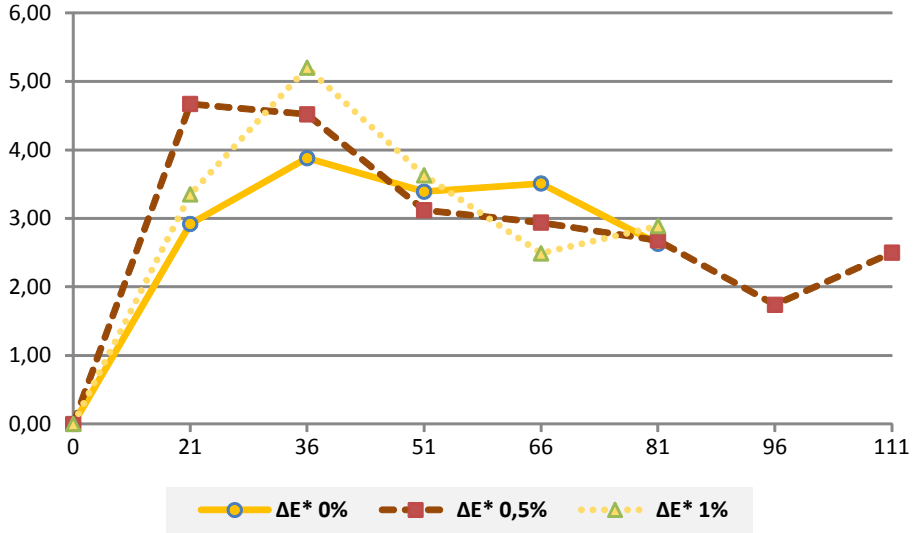
b*	0	21	36	51	66	81	96	111	días
b*0%	0,54	3,02	4,33	3,88	3,99	3,12			0,00% GO
b*0,5%	0,46	3,11	4,79	3,55	3,39	3,13	2,18	2,92	0,50% GO
b*1%	-1,26	1,86	3,70	1,73	0,98	0,36			1,00% GO

gráfico REa002-b* **Tendencia amarillo/azul**



ΔE*	0	21	36	51	66	81	96	111	días
ΔE* 0%	0,00	2,92	3,88	3,39	3,51	2,63			0,00% GO
ΔE* 0,5%	0,00	4,67	4,52	3,12	2,94	2,68	1,74	2,50	0,50% GO
ΔE* 1%	0,00	3,35	5,20	3,63	2,49	2,89			1,00% GO

gráfico REa002-ΔE **Diferencia color**

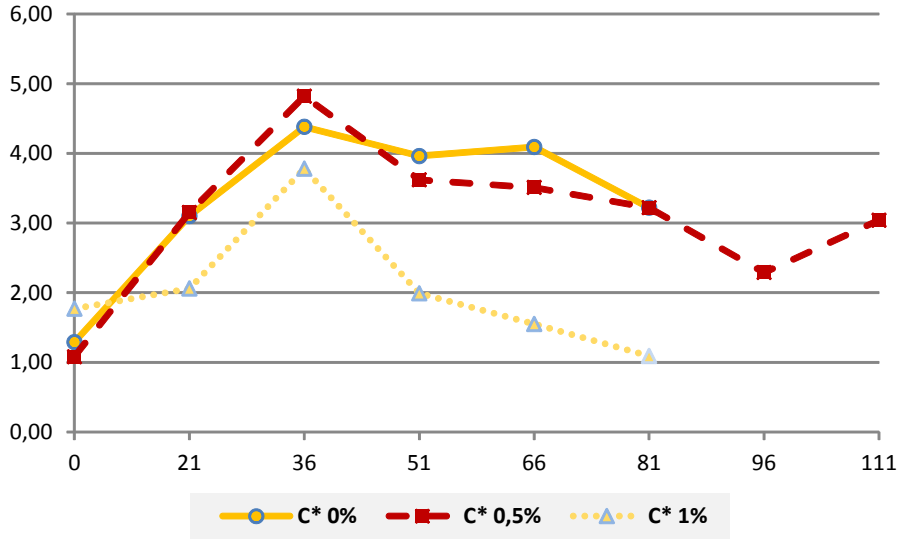


Resina epoxi al agua sometida a los agentes atmosféricos.

C*	0	21	36	51	66	81	96	111	días
C* 0%	1,29	3,10	4,38	3,96	4,09	3,22			0,00% GO
C* 0,5%	1,08	3,15	4,82	3,62	3,51	3,22	2,29	3,04	0,50% GO
C* 1%	1,77	2,06	3,78	1,99	1,55	1,09			1,00% GO

gráfico REa002-C*

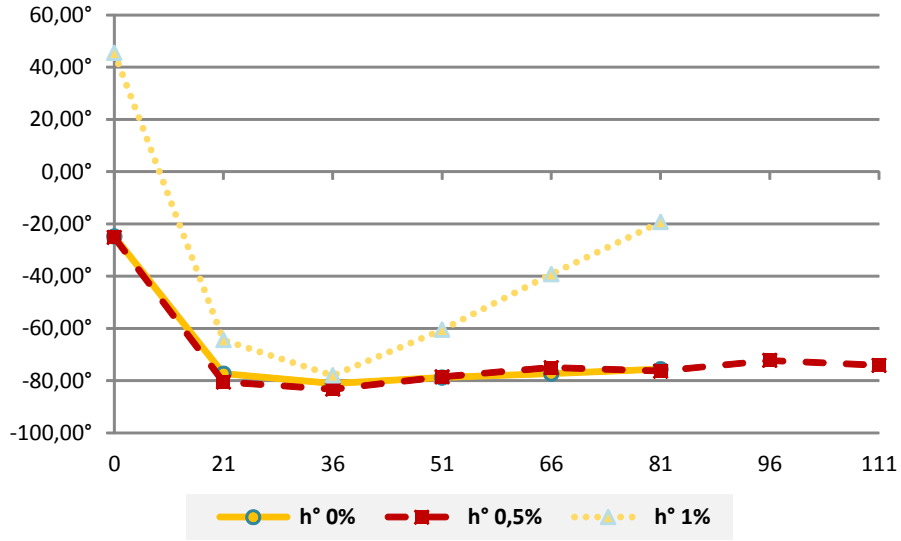
Croma (saturación)



h°	0	21	36	51	66	81	96	111	días
h° 0%	-24,78°	-77,31°	-81,07°	-78,78°	-77,29°	-75,62°			0,00% GO
h° 0,5%	-25,14°	-80,51°	-83,21°	-78,53°	-74,97°	-76,35°	-72,20°	-74,13°	0,50% GO
h° 1%	45,46°	-64,43°	-77,95°	-60,47°	-39,24°	-19,27°			1,00% GO

gráfico REa002-h°

Tono angular (Δh°=matiz)



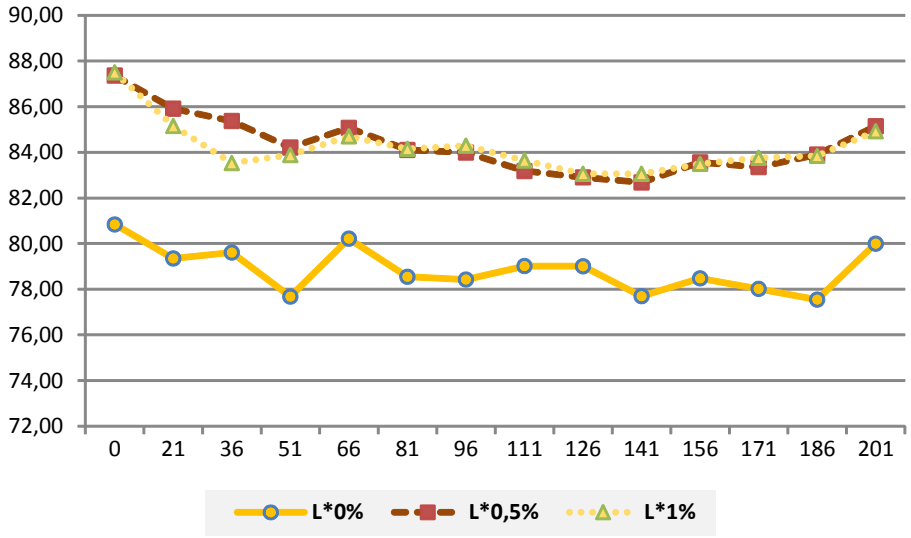
Resina Epoxi con disolvente — Tanda 002

Exposición al ambiente exterior — Gráficos

Muestra de la tanda 002 sometida a los agentes atmosféricos.

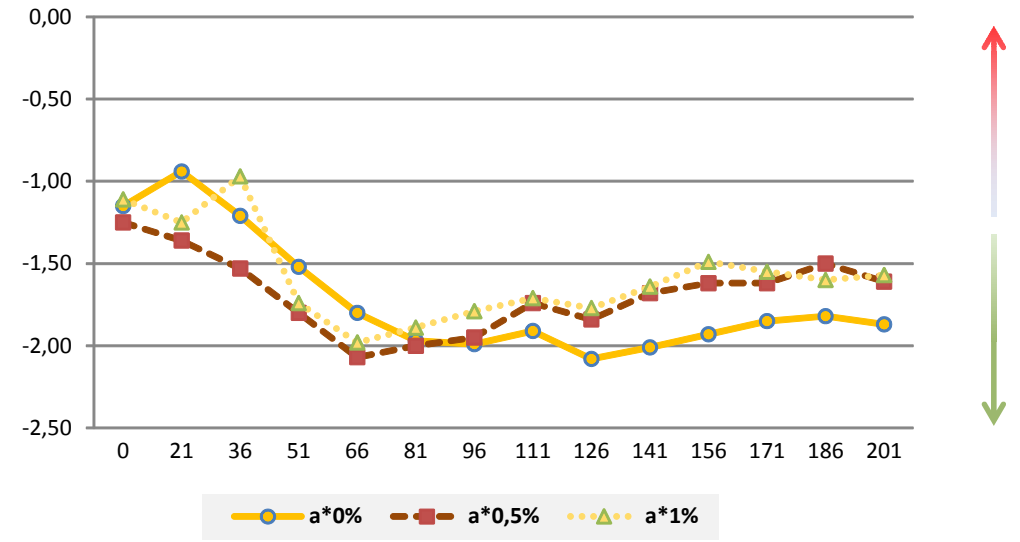
L*	0	21	36	51	66	81	96	111	126	141	156	171	186	201	días
L*0%	80,84	79,35	79,61	77,68	80,22	78,55	78,43	79,02	79,01	77,70	78,48	78,02	77,55	80,00	0,00% rGO
L*0,5%	87,36	85,91	85,37	84,21	85,07	84,10	83,99	83,18	82,90	82,68	83,56	83,35	83,90	85,14	0,50% rGO
L*1%	87,50	85,15	83,53	83,88	84,70	84,15	84,29	83,64	83,06	83,06	83,49	83,76	83,84	84,92	1,00% rGO

gráfico REd002-L* — **Luminosidad**



a*	0	21	36	51	66	81	96	111	126	141	156	171	186	201	días
a*0%	-1,15	-0,94	-1,21	-1,52	-1,80	-1,97	-1,99	-1,91	-2,08	-2,01	-1,93	-1,85	-1,82	-1,87	0,00% rGO
a*0,5%	-1,25	-1,36	-1,53	-1,80	-2,07	-2,00	-1,95	-1,74	-1,84	-1,68	-1,62	-1,62	-1,50	-1,61	0,50% rGO
a*1%	-1,11	-1,25	-0,97	-1,74	-1,98	-1,89	-1,79	-1,71	-1,77	-1,64	-1,49	-1,55	-1,60	-1,57	1,00% rGO

gráfico REd002-a* — **Tendencia rojo/verde**

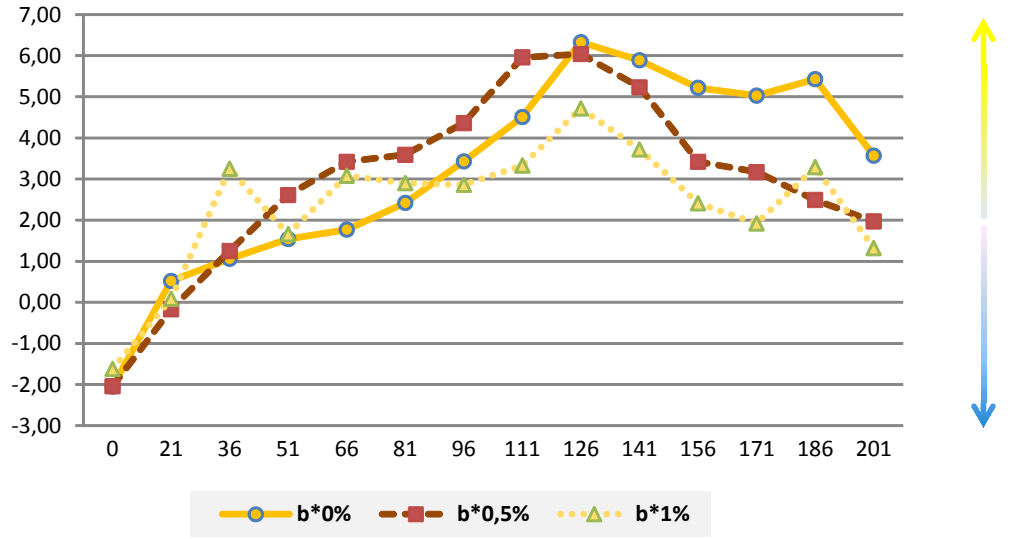


Resina epoxi con disolvente orgánico sometida a los agentes atmosféricos.

b*	0	21	36	51	66	81	96	111	126	141	156	171	186	201	días
b*0%	-2,05	0,52	1,06	1,54	1,77	2,42	3,43	4,51	6,33	5,89	5,22	5,03	5,43	3,57	0,00% rGO
b*0,5%	-2,04	-0,17	1,25	2,61	3,42	3,59	4,36	5,96	6,04	5,23	3,42	3,17	2,49	1,97	0,50% rGO
b*1%	-1,62	0,09	3,25	1,66	3,08	2,90	2,86	3,33	4,72	3,72	2,41	1,92	3,29	1,32	1,00% rGO

gráfico REd002-b*

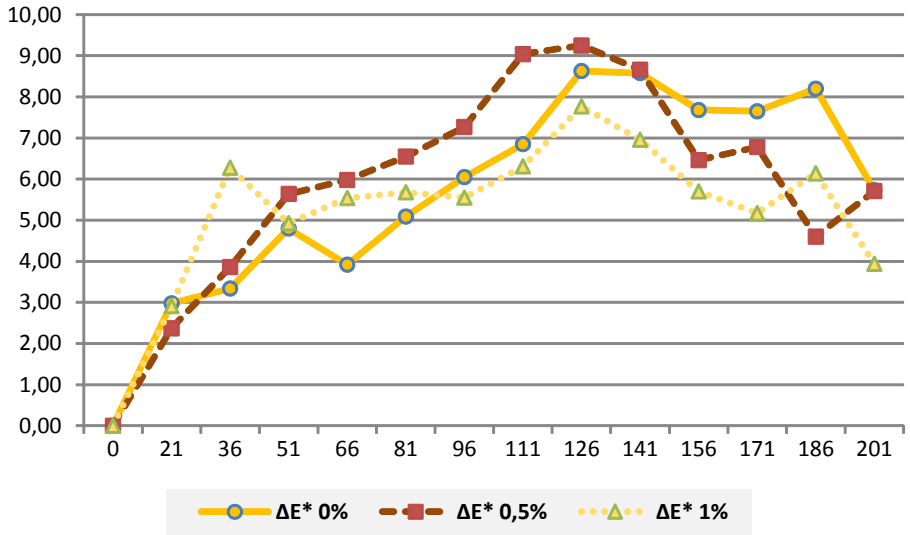
Tendencia amarillo/azul



ΔE*	0	21	36	51	66	81	96	111	126	141	156	171	186	201	días
ΔE* 0%	0,00	2,98	3,34	4,80	3,92	5,09	6,05	6,85	8,63	8,58	7,68	7,65	8,20	5,73	0,00% rGO
ΔE* 0,5%	0,00	2,37	3,86	5,64	5,98	6,55	7,27	9,04	9,25	8,66	6,46	6,78	4,60	5,71	0,50% rGO
ΔE* 1%	0,00	2,91	6,28	4,93	5,54	5,68	5,55	6,31	7,77	6,96	5,70	5,17	6,14	3,94	1,00% rGO

gráfico REd002-ΔE

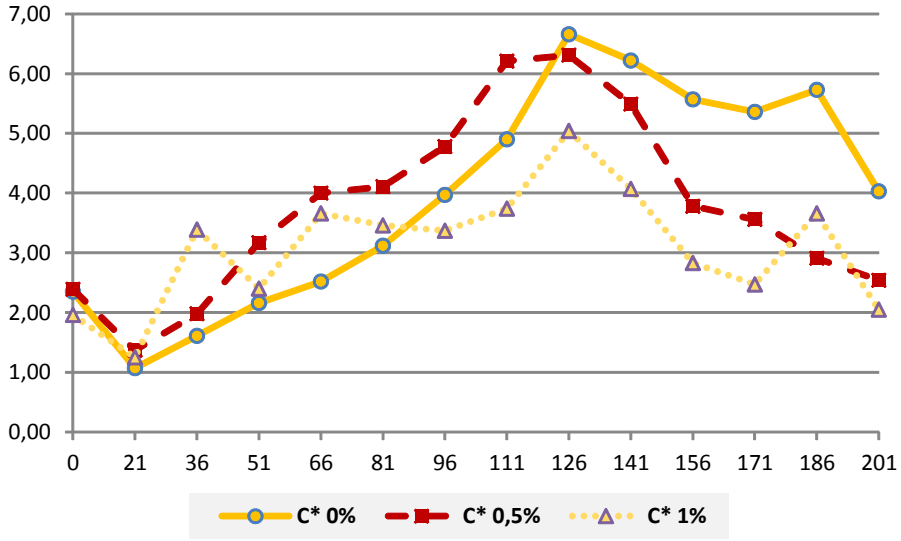
Diferencia color



Resina epoxi con disolvente orgánico sometida a los agentes atmosféricos.

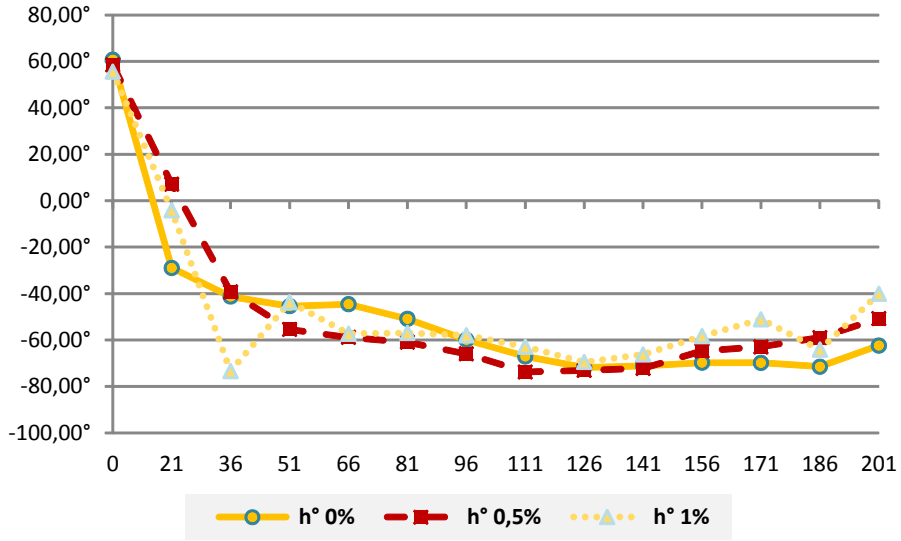
C*	0	21	36	51	66	81	96	111	126	141	156	171	186	201	días
C* 0%	2,35	1,07	1,61	2,16	2,52	3,12	3,97	4,90	6,66	6,22	5,57	5,36	5,73	4,03	0,00% rGO
C* 0,5%	2,39	1,37	1,98	3,17	4,00	4,11	4,78	6,21	6,31	5,49	3,78	3,56	2,91	2,54	0,50% rGO
C* 1%	1,96	1,25	3,39	2,40	3,66	3,46	3,37	3,74	5,04	4,07	2,83	2,47	3,66	2,05	1,00% rGO

gráfico REd002-C* **Croma (saturación)**



h°	0	21	36	51	66	81	96	111	126	141	156	171	186	201	días
h° 0%	60,71°	-28,95°	-41,22°	-45,37°	-44,52°	-50,85°	-59,88°	-67,05°	-71,81°	-71,16°	-69,71°	-69,81°	-71,47°	-62,35°	0,00% rGO
h° 0,5%	58,50°	7,13°	-39,25°	-55,41°	-58,82°	-60,88°	-65,90°	-73,73°	-73,06°	-72,19°	-64,65°	-62,93°	-58,93°	-50,74°	0,50% rGO
h° 1%	55,58°	-4,12°	-73,38°	-43,65°	-57,26°	-56,91°	-57,96°	-62,82°	-69,44°	-66,21°	-58,27°	-51,09°	-64,07°	-40,06°	1,00% rGO

gráfico REd002- h° **Tono angular (Δh°=matiz)**



Con el fin de organizar los resultados obtenidos en la exposición al ambiente exterior, se estudian por separado en función del tipo de dopado (GO y rGO) y en función del porcentaje empleado (0,5% y 1%).

9.1.5.1 Pinturas al agua dopadas con un 0,5% de GO en peso. Exposición al ambiente exterior.

Se comienza por determinar los valores obtenidos para la luminosidad:

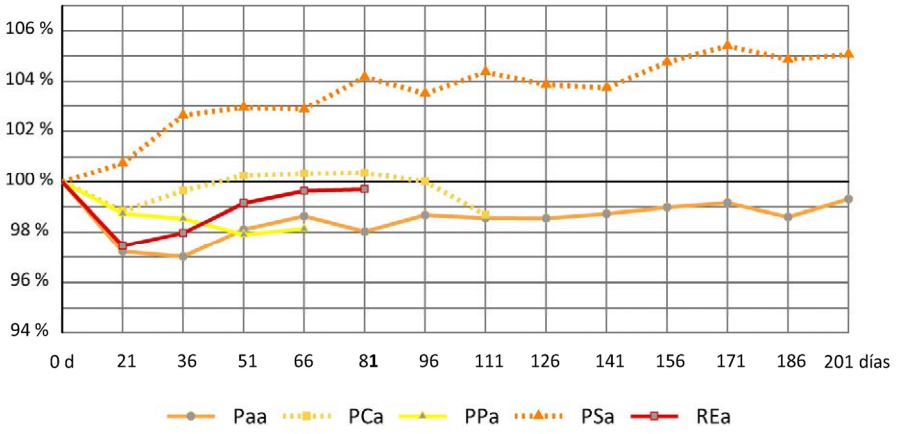


Gráfico 9.18 –Gráfico L comporativo de las muestras dopadas con un 0,5% en peso de GO con respecto a las muestras sin dopar.*

Únicamente la muestra PSa (pintura al silicato al agua) aumenta de luminosidad, dando el gráfico 9.17 los siguientes resultados: -0,69% para Paa; -1,31% para PCa; -1,86% para PPa; 5,06% para PSa y -0,29% para REa.

El parámetro a* tiende hacia el verde en todos los casos.

NOTA.- Los gráficos que quedan interrumpidos, son debidos al desprendimiento de la pintura del soporte. Al ser gráficos que comparan con respecto a la muestra sin aditivo, cuando esta se deteriora se anula la comparación, aunque la muestra dopada siga sin desprenderse del soporte. De hecho las muestras han estado expuestas al ambiente exterior durante más de un año.

Los datos obtenidos para el parámetro b* son:

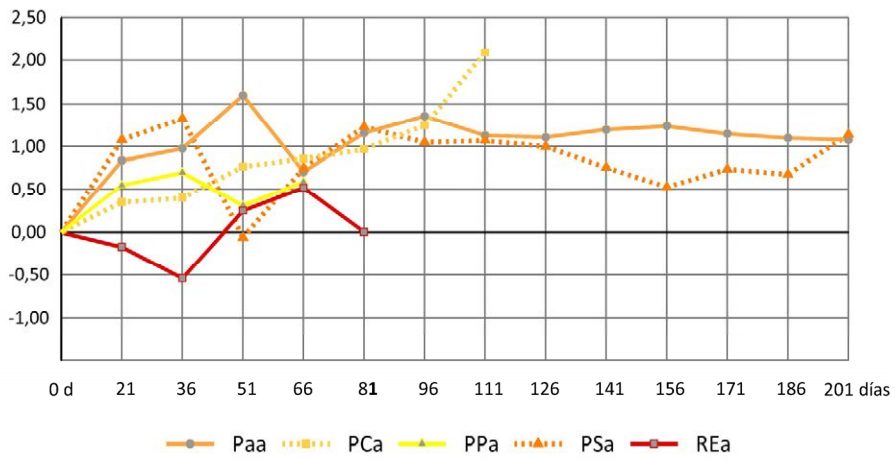


Gráfico 9.19 –Gráfico b comporativo de las muestras dopadas con un 0,5% en peso de GO con respecto a las muestras sin dopar.*

Todas las muestras tienden hacia el azul, alejándose del amarillo.

La diferencia de color obtenida es:

ΔE*	*Paa*	*PCa*	*PPa*	*PSa*	*REa*
0%	3,84	4,18	2,59	1,79	2,63
0,5%	4,04	2,72	3,37	3,84	2,68

Tabla 9.30 –Comparativa de los valores ΔE, expuestos al ambiente exterior, de las muestras sin reforzar y las reforzadas con un 0,5% de GO en peso.*

Todos los valores son menores de 5.

La saturación obtenida es:

C*	*Paa*	*PCa*	*PPa*	*PSa*	*REa*
0%	-1,35	3,88	-1,13	1,78	1,93
0,5%	-0,35	1,07	-1,22	0,63	2,14

Tabla 9.31 –Comparativa de los valores C, expuestos al ambiente exterior, de las muestras sin reforzar y las reforzadas con un 0,5% de GO en peso.*

Tan sólo la muestra PCa sin reforzar da un valor por encima de 3, las demás presentan unos cambios de saturación muy bajos.

El matiz obtenido es:

h°	*Paa*	*PCa*	*PPa*	*PSa*	*REa*
0%	-53,11°	-48,09°	-64,12°	-5,12°	-50,84°
0,5%	-35,39°	-104,75°	-18,55°	2,69°	-51,21°

Tabla 9.32 –Comparativa de los valores h°, expuestos al ambiente exterior, de las muestras sin reforzar y las reforzadas con un 0,5% de GO en peso.

La muestra PCa reforzada presenta un cambio de matiz importante.

9.1.5.2 Pinturas al agua dopadas con un 1% de GO en peso. Exposición al ambiente exterior.

El parámetro de la luminosidad da los siguientes resultados:

Gráfico 9.20 –Gráfico L comporativo de las muestras dopadas con un 1% en peso de GO con respecto a las muestras sin dopar.*

La PSa (pintura al silicato al agua) es uno de los pocos casos en que presenta una luminosidad positiva menor la muestra dopada con un 1% (4,68%) con respecto a la dopada con un 0,5% (5,06%), aunque si bien es poca la diferencia.

Los porcentajes obtenidos son: 0,04% para Paa; 0,76% para PCa; -1,23% para PPa; 4,68% para PSa y -3,03% para REa.

Como en los casos anteriores las muestras tienden hacia el verde (b*).

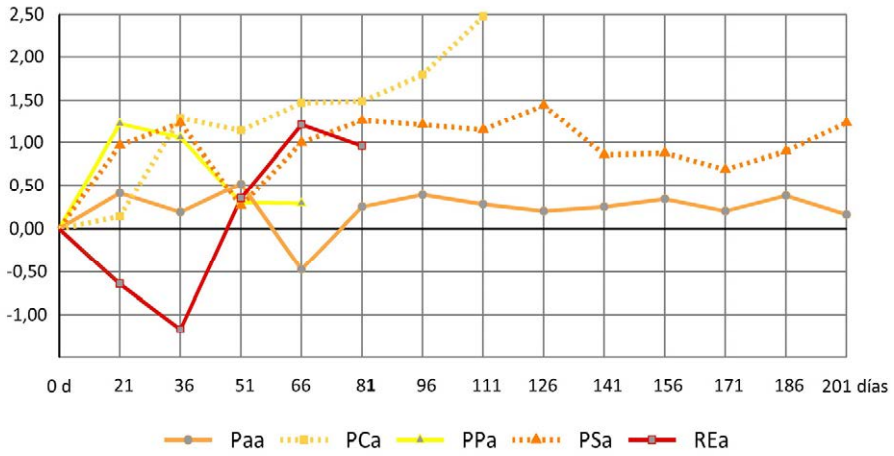


Gráfico 9.21 –Gráfico b comporativo de las muestras dopadas con un 1% en peso de GO con respecto a las muestras sin dopar.*

Como se observa en el gráfico todas las muestras ofrecen resultados positivos por lo que tienden hacia el azul.

Los resultados obtenidos de ΔE* dan la siguiente tabla:

ΔE*	*Paa*	*PCa*	*PPa*	*PSa*	*REa*
0%	3,84	4,18	2,59	1,79	2,63
1%	3,75	1,65	3,06	3,53	2,89

Tabla 9.33 –Comparativa de los valores ΔE, expuestos al ambiente exterior, de las muestras sin reforzar y las reforzadas con un 1% de GO en peso.*

Como se ve ningún valor supera una diferencia mayor o igual a 5.

Los resultados obtenidos para C* son:

C*	*Paa*	*PCa*	*PPa*	*PSa*	*REa*
0%	-1,35	3,88	-1,13	1,78	1,93
1%	-1,46	1,35	-1,47	0,54	-0,68

Tabla 9.34 –Comparativa de los valores C, expuestos al ambiente exterior, de las muestras sin reforzar y las reforzadas con un 1% de GO en peso.*

Se obtienen cambios pequeños en la variación de la cromaticidad.

Los resultados para h° son:

h°	*Paa*	*PCa*	*PPa*	*PSa*	*REa*
0%	-53,11°	-48,09°	-64,12°	-5,12°	-50,84°
1%	-24,86°	-68,81°	-26,66°	-169,60°	-64,73°

Tabla 9.35 –Comparativa de los valores h°, expuestos al ambiente exterior, de las muestras sin reforzar y las reforzadas con un 1% de GO en peso.

La muestra PSa (pintura al silicato al agua) presenta una diferencia en el matiz muy alta, de hecho, es la más alta de todas las muestras ensayadas.

9.1.5.3 Pinturas con disolvente dopadas con un 0,5% de rGO en peso. Exposición al ambiente exterior.

Los resultados de las muestras de pintura con disolvente orgánico expuestas al ambiente exterior dan el siguiente gráfico:

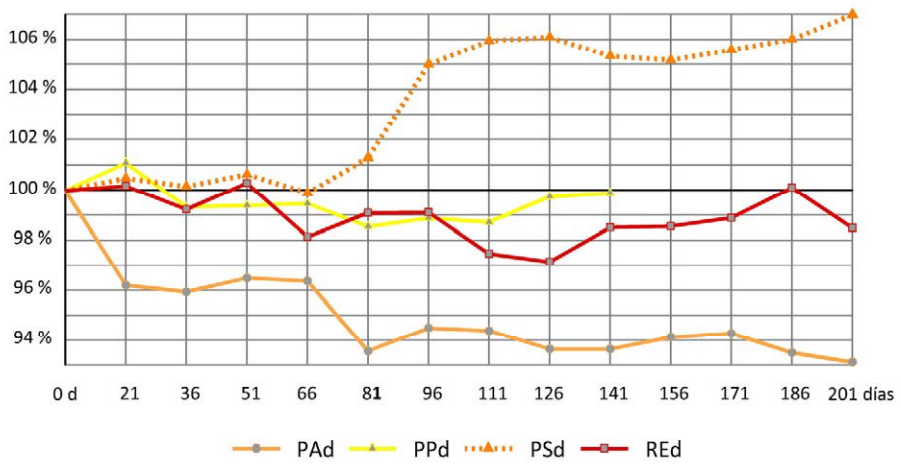


Gráfico 9.22 –Gráfico L comporativo de las muestras dopadas con un 0,5% en peso de rGO con respecto a las muestras sin dopar.*

Solamente la muestra PSd (pintura al silicato con disolvente orgánico) presenta una mejor luminosidad durante este ensayo.

Los porcentajes obtenidos son: -6,88% para PAd; -0,11% para PPd; 7,30% para PSd y -1,50% para REd.

El parámetro a* tiende en todos los casos hacia el verde.

Para el parámetro b* se obtiene.

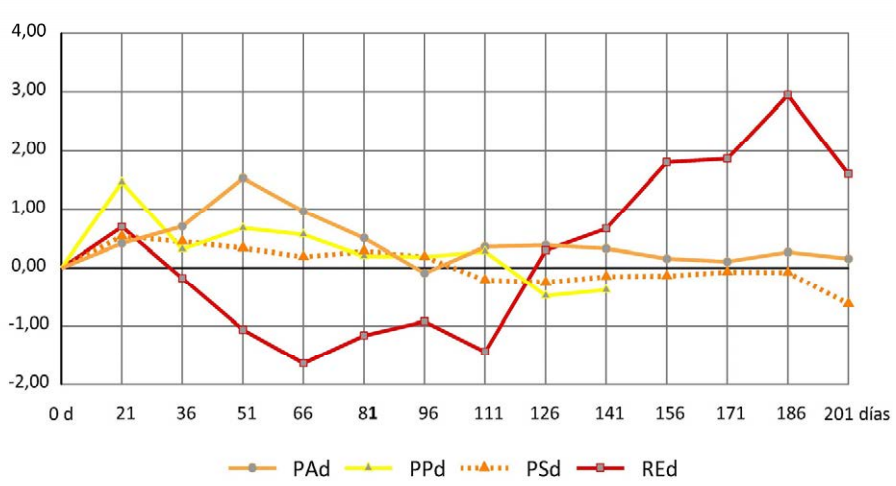


Gráfico 9.23 –Gráfico b comporativo de las muestras dopadas con un 0,5% en peso de rGO con respecto a las muestras sin dopar.*

La muestra REd presenta una clara tendencia al azul, la muestra PAd se mantiene prácticamente igual que su valor inicial pero con un valor ligeramente positivo, mientras que las muestras PPd y PSd ofrecen valores negativos, por lo que tienen tendencia a amarillear.

La tabla para las diferencias de color es:

ΔE*	*PAd*	*PPd*	*PSd*	*REd*
0%	2,16	4,18	2,33	5,73
0,5%	5,19	4,31	5,77	5,71

Tabla 9.36 –Comparativa de los valores ΔE, expuestos al ambiente exterior, de las muestras sin reforzar y las reforzadas con un 0,5% de rGO en peso.*

Se aprecian valores ligeramente superiores a 5, lo que implica cambios en el color observables a simple vista.

La tabla de la saturación es:

C*	*PAd*	*PPd*	*PSd*	*REd*
0%	1,21	-0,59	1,81	1,68
0,5%	0,27	-1,45	1,87	0,15

Tabla 9.37 –Comparativa de los valores C, expuestos al ambiente exterior, de las muestras sin reforzar y las reforzadas con un 0,5% de rGO en peso.*

Son modificaciones muy pequeñas. Los cambios en la saturación estudiados en los otros dos ensayos de exposición han sido mucho más elevados.

La tabla del matiz es:

h°	*PAd*	*PPd*	*PSd*	*REd*
0%	-42,65°	-81,06°	-40,66°	-123,06°
0,5%	-76,39°	-37,77°	-107,81°	-109,24°

Tabla 9.38 –Comparativa de los valores h°, expuestos al ambiente exterior, de las muestras sin reforzar y las reforzadas con un 0,5% de rGO en peso.

Presentan cambios superiores a la diferencia de matiz, solamente las muestras PAd y PSd, las otras dos no varían tanto como las muestras sin reforzar.

9.1.5.3 Pinturas con disolvente dopadas con un 1% de rGO en peso. Exposición al ambiente exterior.

Se obtienen los valores relativos de la luminosidad a la exposición al ambiente exterior:

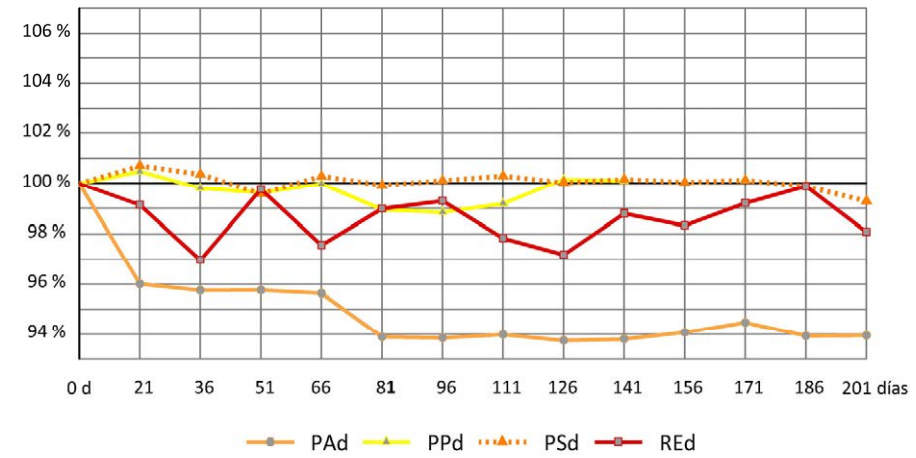


Gráfico 9.24 –Gráfico L comporativo de las muestras dopadas con un 1% en peso de rGO con respecto a las muestras sin dopar.*

A excepción de la muestra PPd, que permanece prácticamente igual, las otras muestras dan como resultado un peor comportamiento que las muestras sin dopar.

Como en los casos anteriores a* tiende a verde.

El análisis de los datos del parámetro b* da como resultado el siguiente gráfico:

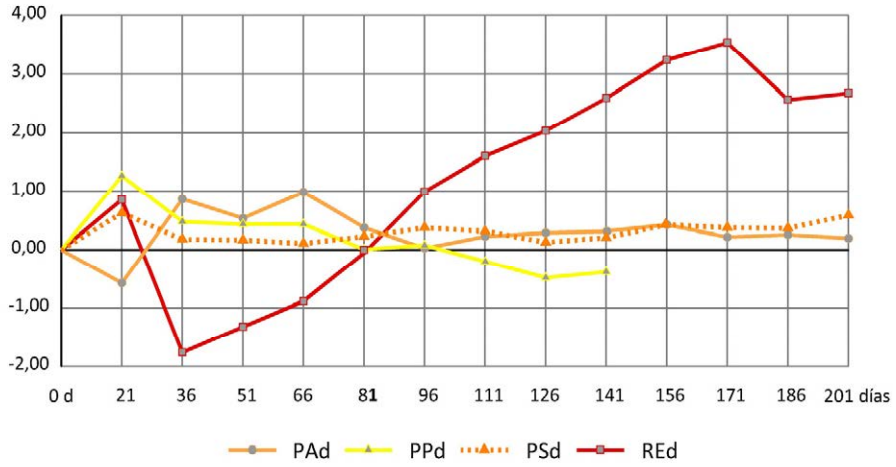


Gráfico 9.25 –Gráfico b comporativo de las muestras dopadas con un 1% en peso de rGO con respecto a las muestras sin dopar.*

A excepción de la muestra PPd, todas tienen valores positivos, por lo que su tendencia es hacia el azul.

Los valores obtenidos en la diferencia de color son:

ΔE*	*PAd*	*PPd*	*PSd*	*REd*
0%	2,16	4,18	2,33	5,73
1%	4,39	4,18	2,28	3,94

Tabla 9.39 –Comparativa de los valores ΔE, expuestos al ambiente exterior, de las muestras sin reforzar y las reforzadas con un 1% de rGO en peso.*

Los valores de las muestras de pintura dopadas, son todos inferiores a 5.

La comparación de la evolución de la saturación ofrece la siguiente tabla:

C*	*PAd*	*PPd*	*PSd*	*REd*
0%	1,21	-0,59	1,81	1,68
1%	-0,55	-1,64	1,41	0,09

Tabla 9.40 –Comparativa de los valores C, expuestos al ambiente exterior, de las muestras sin reforzar y las reforzadas con un 1% de rGO en peso.*

Son variaciones muy pequeñas.

La variación de matiz obtenido es:

h°	*PAd*	*PPd*	*PSd*	*REd*
0%	-42,65°	-81,06°	-40,66°	-123,06°
1%	-68,68°	-36,88°	-9,54°	-95,64°

Tabla 9.41 –Comparativa de los valores h°, expuestos al ambiente exterior, de las muestras sin reforzar y las reforzadas con un 1% de rGO en peso.

La muestra PAd es la única que sufre un cambio de matiz superior a la muestra de referencia sin dopar.

9.1.6 Análisis e interpretación de los resultados de la exposición a los agentes atmosféricos

Hasta ahora los dos ensayos estudiados han sido de envejecimiento acelerado, exponiendo las muestras a condiciones extremas para ver su evolución. Con este ensayo de exposición a los agentes atmosféricos, no se someten las muestras a condiciones severas pero sí que se enfrentan a todos los elementos de su vida útil, incluyendo la exposición a la luz UV y los ciclos higrotérmicos propios de cada estación del año.

El haber utilizado un sustrato de vidrio, ha supuesto que las pinturas fueran presentando una falta de adherencia, por no ser una superficie adecuada para su aplicación, pero era conveniente, para poder estudiar los efectos del grafeno sin considerar otros factores que podían haber afectado a su naturaleza. Al ser inerte el vidrio esto no ocurre.

La muestra de pintura PPa0%, se desprendió pasados los 66 días, la pintura REa0% se desprendió pasados los 81 días de exposición, la pintura PCa pasados los 111 días y las pinturas Paa0% y PSa0% han aguantado bien todo el ensayo.

Las muestras con presencia en su composición de GO mantenían una mejor adherencia que las muestras sin reforzar.

Como en los ensayos anteriores, el parámetro de la luminosidad se ha visto mejorado para las pinturas al agua con refuerzo de GO, en mayor medida para las que tenían un porcentaje más alto de GO, excepto para la muestras PSa, donde para un 0,5% de GO se tiene una mejora de 5,06% y para un 1% de GO en peso se mejora en un 4,68%, y para la muestra REa. Ambas pinturas ya presentaron problemas en el ensayo de exposición a la luz UV, la PSa por su falta de facilidad a la hora de permitir una buena distribución del dopante dentro de la matriz y la REa por su carácter fotocatalítico que afectaba a la reducción del GO por la liberación de grupos funcionales y creación de radicales libres.

Los resultados obtenidos para el parámetro b*, son todos favorables para todas las muestras antes de su desprendimiento (variando en función de su composición (ver *gráfico 9.19*)).

Los valores máximos de los parámetros ΔE, C* y h° son:

	0% GO	*0,50% GO*	*1,00% GO*
ΔE*	PCa 4,18	Paa 4,04	Paa 3,75
C*	PCa 3,88	REa 2,14	PPa -1,47
h°	PPa -64,12°	PCa -104,75°	PSa -169,60°

Tabla 9.42 –Valores máximos presentes en los tres parámetros ΔE, C* y h°, de las pinturas al agua dopadas con GO y expuestas a los agentes atmosféricos.*

Se observan valores máximos comprendidos entre los valores máximos de luz UV (los más altos) y los valores de los ciclos higrotérmicos (los más bajos), no existiendo ninguna pintura que destaque por su mayor sensibilidad. Las cinco tienen algún valor máximo. Como en los casos anteriores son valores muy moderados.

Las muestras de pinturas con disolvente orgánico y refuerzo de rGO presentan valores muy dispersos. La luminosidad se mejora para las muestras PPd1% en un 0,1% y para la muestra PSd0,5% en un 7,3%, siendo valores negativos para el resto, aunque sí mejoran con mayor contenido en rGO pero no con respecto a las muestras sin reforzar. La estructura hetereogénea del rGO provoca estos resultados tan poco homogéneos.

Se ha observado que la primera pintura en desprenderse del sustrato de vidrio ha sido la pintura de poliuretano, esto también ocurrió con su homóloga al agua.

Los valores máximos de ΔE*, C* y h° son:

	0% rGO	*0,50% rGO*	*1,00% rGO*
ΔE*	REd 5,73	PSd 5,77	PAd 4,39
C*	PSd 1,81	PSd 1,87	PPd -1,64
h°	REd -123,06°	REd -109,24°	REd -95,64°

Tabla 9.43 –Valores máximos presentes en los tres parámetros ΔE, C* y h°, de las pinturas con disolvente orgánico dopadas con rGO y expuestas a los agentes atmosféricos.*

Como en el caso de las pinturas al agua no hay una pintura que destaque sobre las otras por sus valores máximos. Siendo estos valores máximos los más pequeños de los tres ensayos, dando por lo tanto, unos resultados muy moderados.

9.2 COLORIMETRÍA DE LAS MUESTRAS

Para el análisis de la evolución de los colores de las muestras, no se ha empleado la cuantificación de los colores por la norma UNE-EN ISO 3668:2002, ya que es una norma que regula la comparación de los colores de una manera visual y susceptible de ser evaluada subjetivamente por el observador que realiza las mediciones.

Se ha procedido a su estudio mediante un espectrofotómetro, determinando las gráficas de reflectancia espectral difusa para cada una de las muestras. Como la evolución de las muestras sometidas a los ensayos de envejecimiento han permitido obtener datos sobre sus parámetros colorimétricos, en este apartado se van a analizar la evolución de la reflectancia obtenida para las pinturas, por lo que se obtiene de cada una de las tomas de datos, en cada uno de los hitos establecidos para el control de su progreso, una gráfica de reflectancia, determinando su valor en función de cada longitud de onda.

Por cada toma de datos se obtienen 39 datos de la reflectancia, uno por cada 10 nm, empezando desde una longitud de onda de 360 nm hasta 740 nm (dentro del espectro visible). Cada hito implica tres tomas de datos, lo que supone 117 datos de reflectancia por cada muestra en cada hito.

Cada gráfico va recoger la relación entre la intensidad electromagnética incidente sobre la muestra con respecto a la potencia reflejada de la superficie, por cada porcentaje de dopado al inicio y al final del ensayo de envejecimiento natural.

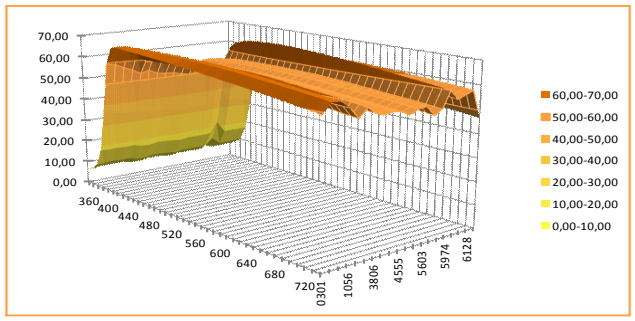
NOTA .- Los gráficos de reflectancia espectral comparativos de los tres tipos de muestras (sin refuerzo, con un refuerzo del 0,5% en peso y con un refuerzo del 1% en peso) se han comparado hasta el día en que la muestra sin refuerzo se desprendiera del vidrio, aunque las otras muestras hubiesen continuado adheridas.

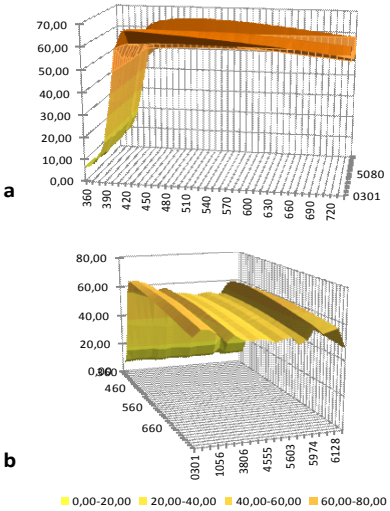
Gráfico de reflectancia espectral - Paa002

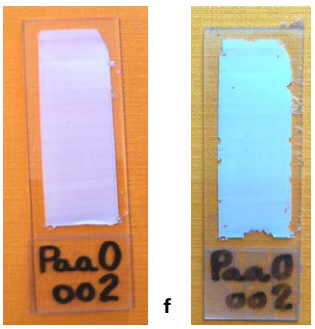
Evolución de una muestra de la tanda 002 sometida a los agentes atmosféricos.

Datos de reflectancia (%) obtenidos por el espectrofotómetro, según la long. de onda (λ).

λ	0	21	36	51	66	81	96	111	126	141	156	171	186	201	216	231	246	261	276	369	λ
nm	0301	0372	0649	1056	1477	3616	3806	4146	4357	4555	5080	5435	5603	5690	5924	5974	6026	6077	6128	6382	nm
360	6,40	6,96	7,21	7,04	7,13	6,35	5,99	6,68	6,83	6,57	5,90	6,68	6,54	6,54	8,42	8,25	6,60	6,65	6,76	6,87	360
370	7,46	8,03	8,19	8,01	8,12	7,11	7,13	7,74	7,75	7,49	7,00	7,59	7,47	7,51	7,40	9,48	7,59	7,53	7,74	7,81	370
380	10,14	10,48	10,68	10,38	10,57	9,59	9,58	10,21	10,07	9,87	9,44	9,98	9,89	9,93	9,91	13,05	10,02	9,91	10,07	10,17	380
390	18,03	17,69	17,83	17,61	17,79	16,84	16,60	17,30	17,14	16,78	16,35	16,99	16,85	16,93	16,97	22,00	16,93	16,88	16,81	16,85	390
400	37,00	35,93	35,23	34,84	34,67	34,13	33,39	33,95	33,56	32,85	32,55	32,86	32,93	32,82	33,12	38,85	33,22	33,18	32,94	31,31	400
410	59,38	58,77	56,93	55,42	53,30	54,40	52,45	51,95	51,84	50,78	50,04	50,89	50,95	49,46	50,54	55,65	51,73	52,00	51,98	45,25	410
420	67,28	67,35	65,61	62,97	59,37	61,65	59,03	57,74	57,80	56,60	55,57	56,69	57,07	54,57	56,04	62,42	58,02	58,80	59,09	49,09	420
430	67,58	67,94	66,63	63,69	59,85	62,44	59,63	58,24	58,36	57,28	56,28	57,27	57,65	55,06	56,46	64,04	58,71	59,62	59,99	49,52	430
440	67,55	68,20	67,01	64,28	60,17	62,91	60,14	58,73	58,96	57,78	56,73	57,83	58,25	55,42	57,00	65,01	59,24	60,14	60,61	49,99	440
450	67,37	68,07	67,27	64,42	60,40	63,17	60,37	58,86	59,19	57,98	56,92	58,00	58,48	55,65	57,13	65,67	59,43	60,40	60,89	50,25	450
460	67,15	68,18	67,23	64,52	60,52	63,26	60,48	59,11	59,33	58,18	57,30	58,30	58,61	55,68	57,22	66,06	59,66	60,60	61,01	50,33	460
470	66,97	68,02	67,40	64,54	60,48	63,24	60,47	59,12	59,44	58,32	57,20	58,28	58,69	55,68	57,28	66,28	59,71	60,70	61,16	50,46	470
480	66,73	67,97	67,31	64,47	60,48	63,29	60,54	59,15	59,44	58,44	57,19	58,32	58,79	55,74	57,30	66,44	59,71	60,72	61,18	50,43	480
490	66,53	67,91	67,35	64,53	60,52	63,38	60,62	59,27	59,53	58,50	57,31	58,52	58,86	55,75	57,33	66,56	59,82	60,84	61,43	50,54	490
500	66,35	67,87	67,41	64,65	60,48	63,44	60,62	59,25	59,60	58,57	57,33	58,54	58,96	55,74	57,37	66,61	59,79	60,92	61,53	50,61	500
510	66,17	67,86	67,44	64,68	60,47	63,45	60,61	59,32	59,68	58,69	57,26	58,54	58,95	55,76	57,41	66,60	59,88	60,97	61,61	50,64	510
520	65,96	67,85	67,44	64,67	60,47	63,39	60,60	59,31	59,68	58,75	57,31	58,63	59,06	55,76	57,39	66,50	59,96	60,98	61,67	50,69	520
530	65,65	67,59	67,32	64,58	60,33	63,35	60,52	59,19	59,63	58,63	57,27	58,50	58,98	55,64	57,28	66,29	59,82	60,90	61,62	50,62	530
540	65,48	67,56	67,34	64,62	60,32	63,41	60,53	59,24	59,67	58,67	57,27	58,62	59,01	55,66	57,30	66,22	59,88	60,97	61,75	50,68	540
550	65,21	67,57	67,39	64,66	60,32	63,36	60,52	59,24	59,68	58,72	57,26	58,62	59,05	55,60	57,28	66,01	59,93	61,01	61,74	50,65	550
560	64,93	67,46	67,26	64,47	60,16	63,27	60,43	59,11	59,64	58,65	57,17	58,52	58,92	55,43	57,16	65,81	59,82	60,88	61,70	50,60	560
570	64,74	67,43	67,23	64,55	60,15	63,24	60,42	59,15	59,62	58,62	57,20	58,59	59,00	55,49	57,19	65,68	59,80	60,95	61,83	50,61	570
580	64,39	67,18	67,10	64,41	59,97	63,14	60,29	58,99	59,38	58,56	57,07	58,38	58,88	55,29	56,97	65,35	59,63	60,79	61,67	50,45	580
590	64,23	67,13	67,03	64,23	59,84	63,01	60,13	58,84	59,32	58,43	56,83	58,31	58,81	55,35	56,87	65,17	59,60	60,67	61,63	50,37	590
600	63,84	66,88	66,79	63,98	59,53	62,81	59,88	58,64	59,07	58,25	56,71	58,35	58,63	54,89	56,62	64,79	59,38	60,48	61,53	50,13	600
610	63,56	66,76	66,60	63,85	59,38	62,69	59,84	58,57	59,05	58,15	56,64	58,07	58,46	54,82	56,52	64,58	59,30	60,31	61,36	49,97	610
620	63,28	66,50	66,28	63,48	59,03	62,36	59,49	58,23	58,77	57,88	56,39	57,74	58,24	54,51	56,31	64,28	59,01	60,17	61,11	49,72	620
630	63,04	66,31	66,11	63,38	58,81	62,22	59,3	58,06	58,57	57,77	56,15	57,67	58,19	54,37	56,02	63,97	58,85	60,03	61,04	49,53	630
640	62,70	66,03	65,78	62,96	58,46	61,76	58,97	57,74	58,35	57,42	55,82	57,17	57,74	53,91	55,70	63,51	58,50	59,67	60,70	49,19	640
650	62,46	65,79	65,60	62,82	58,28	61,74	58,71	57,57	58,09	57,27	55,77	57,20	57,71	53,87	55,62	63,34	58,39	59,54	60,66	49,03	650
660	62,00	65,53	65,22	62,41	57,89	61,30	58,53	57,23	57,67	57,00	55,44	56,87	57,39	53,52	55,29	62,90	58,05	59,35	60,32	48,74	660
670	61,73	65,24	64,97	62,20	57,62	61,12	58,15	56,99	57,53	56,74	55,19	56,62	57,16	53,35	55,01	62,54	57,83	59,00	60,14	48,47	670
680	61,37	65,02	64,74	61,91	57,34	60,78	57,89	56,75	57,22	56,54	54,87	56,37	56,95	53,00	54,76	62,14	57,52	58,75	59,85	48,23	680
690	61,06	64,75	64,40	61,65	57,02	60,59	57,7	56,51	57,30	56,35	54,75	56,23	56,71	52,87	54,58	61,81	57,37	58,60	59,70	48,08	690
700	60,74	64,49	64,17	61,48	56,85	60,34	57,5	56,38	56,82	56,18	54,48	56,00	56,46	52,54	54,40	61,50	57,13	58,35	59,39	47,81	700
710	60,28	64,17	63,87	61,30	56,58	60,10	57,21	56,10	56,61	55,91	54,28	55,78	56,23	52,35	54,08	61,09	56,93	58,04	59,22	47,57	710
720	60,04	63,91	63,53	60,77	56,35	59,73	56,91	55,72	56,28	55,61	53,92	55,41	56,00	51,99	53,77	60,75	56,59	57,83	58,94	47,28	720
730	59,75	63,64	63,28	60,56	55,98	59,43	56,61	55,50	56,01	55,36	53,69	55,38	55,80	51,74	53,53	60,43	56,30	57,62	58,73	46,95	730
740	59,22	63,21	62,81	60,07	55,51	59,01	56,18	55,10	55,64	54,96	53,26	54,82	55,35	51,29	53,09	59,86	55,88	57,13	58,27	46,57	740







a - gráfico refrectancia espectral vista lateral **b - gráfico refrectancia espectral vista lateral** **c - gráfico refrectancia espectral vista superior**
d - gráfico refrectancia espectral perspectiva **e - foto de la muestra estado inicial** **f - foto de la muestra estado final**

Gráfico 9.26 –Gráfico en perspectiva de la reflectancia espectral de la muestra Paa sin reforzar sometida a los agentes atmosféricos.

Datos del porcentaje de reflectancia de la muestra Paa0%, desde el momento inicial de la exposición (código 0301) hasta 369 días después (código 6382).

En el gráfico 9.26 se observa como la reflectancia se mantiene estable, con ciertas oscilaciones, durante más de un año de exposición, llegando a los últimos días con un descenso del porcentaje de reflectancia, sobre todo para valores altos de longitud de onda, debido a la degradación foto-oxidativa. Las pinturas para exteriores mantinen una buena estabilidad a la reflectancia durante su exposición a la intemperie, con el ensayo se determina su comportamiento con respecto a las mismas muestras reforzadas con variantes de grafeno (GO y rGO).

Gráfico de reflectancia espectral - Paa002

Muestra de la tanda 002 sometida a los agentes atmosféricos.

Datos de reflectancia (%) obtenidos por el espectrofotómetro, según la long. de onda (λ).

λ	0% GO-día 0			0% GO-día 369			0,5% GO-día 0			0,5% GO-día 369			1% GO-día 0			1% GO-día 369			0% - GO		0,5%-GO		1% - GO		aumento %rflc.			λ
nm	0301	0302	0303	6382	6383	6384	0304	0305	0306	6385	6386	6387	0307	0308	0309	6388	6389	6390	0	369	0	369	0	369	0% - 0,5% - 1%			nm
360	6,40	6,33	6,48	6,87	6,87	6,81	7,26	7,28	7,23	7,49	7,55	7,54	7,39	7,29	7,32	7,50	7,42	7,47	6,40	6,85	7,26	7,53	7,33	7,46	7	4	2	360
370	7,46	7,46	7,52	7,81	7,81	7,74	8,68	8,66	8,62	8,68	8,71	8,76	8,93	8,84	8,82	8,82	8,70	8,66	7,48	7,79	8,65	8,72	8,86	8,73	4	1	-1	370
380	10,14	10,21	10,12	10,17	10,17	10,09	12,16	12,05	12,03	11,66	11,72	11,70	12,50	12,43	12,42	11,92	11,89	11,74	10,16	10,14	12,08	11,69	12,45	11,85	0	-3	-5	380
390	18,03	18,10	18,11	16,85	16,85	16,83	21,22	21,11	21,09	19,49	19,43	19,30	21,96	21,87	21,96	19,79	19,82	19,92	18,08	16,84	21,14	19,41	21,93	19,84	-7	-8	-10	390
400	37,00	35,93	36,06	31,31	31,31	31,76	39,25	39,24	39,30	34,54	34,13	34,11	41,08	40,69	40,48	35,30	34,68	35,55	36,33	31,46	39,26	34,26	40,75	35,18	-13	-13	-14	400
410	59,38	53,69	54,25	45,25	45,25	46,34	56,82	56,55	56,84	48,29	47,78	47,93	59,95	57,93	57,42	49,68	47,65	49,70	55,77	45,61	56,74	48,00	58,43	49,01	-18	-15	-16	410
420	67,28	58,24	59,07	49,09	49,09	50,41	62,04	61,81	62,11	52,49	52,05	52,25	65,47	62,25	61,86	53,98	50,85	53,50	61,53	49,53	61,99	52,26	63,19	52,78	-20	-16	-16	420
430	67,58	58,25	59,07	49,52	49,52	50,79	62,35	61,90	62,44	52,95	52,57	52,81	65,49	62,24	61,82	54,51	51,36	53,86	61,63	49,94	62,23	52,78	63,18	53,24	-19	-15	-16	430
440	67,55	58,12	58,98	49,99	49,99	51,11	62,42	62,06	62,64	53,56	53,15	53,42	65,60	62,04	61,67	55,08	51,73	54,37	61,55	50,36	62,37	53,38	63,10	53,73	-18	-14	-15	440
450	67,37	57,82	58,66	50,25	50,25	51,35	62,35	61,92	62,39	53,81	53,29	53,68	65,17	61,79	61,31	55,18	51,85	54,45	61,28	50,62	62,22	53,59	62,76	53,83	-17	-14	-14	450
460	67,15	57,59	58,43	50,33	50,33	51,40	62,25	61,86	62,43	53,95	53,50	53,73	65,04	61,41	61,03	55,39	51,85	54,46	61,06	50,69	62,18	53,73	62,49	53,90	-17	-14	-14	460
470	66,97	57,40	58,18	50,46	50,46	51,41	62,18	61,72	62,27	54,00	53,57	53,92	64,75	61,13	60,83	55,34	51,86	54,41	60,85	50,78	62,06	53,83	62,24	53,87	-17	-13	-13	470
480	66,73	57,06	57,86	50,43	50,43	51,41	61,97	61,50	62,13	54,05	53,62	53,98	64,41	60,73	60,35	55,32	51,70	54,31	60,55	50,76	61,87	53,88	61,83	53,78	-16	-13	-13	480
490	66,53	56,85	57,68	50,54	50,54	51,44	61,87	61,41	62,03	54,00	53,61	54,06	64,15	60,42	60,04	55,38	51,75	54,24	60,35	50,84	61,77	53,89	61,54	53,79	-16	-13	-13	490
500	66,35	56,85	57,37	50,61	50,61	51,48	61,72	61,24	61,87	54,11	53,67	54,12	63,85	60,05	59,72	55,36	51,74	54,23	60,19	50,90	61,61	53,97	61,21	53,78	-15	-12	-12	500
510	66,17	56,35	57,17	50,64	50,64	51,56	61,62	61,08	61,80	54,18	53,76	54,18	63,65	59,72	59,38	55,33	51,63	54,21	59,90	50,95	61,50	54,04	60,92	53,72	-15	-12	-12	510
520	65,96	56,14	56,95	50,69	50,69	51,56	61,47	61,04	61,66	54,19	53,80	54,28	63,35	59,41	58,99	55,41	51,50	54,11	59,68	50,98	61,39	54,09	60,58	53,67	-15	-12	-11	520
530	65,65	55,79	56,56	50,62	50,62	51,42	61,22	60,74	61,38	54,07	53,72	54,18	62,89	58,89	58,58	55,27	51,30	53,87	59,33	50,89	61,11	53,99	60,12	53,48	-14	-12	-11	530
540	65,48	55,52	56,32	50,68	50,68	51,41	61,12	60,54	61,32	54,12	53,74	54,22	62,65	58,58	58,30	55,22	51,32	53,79	59,11	50,92	60,99	54,03	59,84	53,44	-14	-11	-11	540
550	65,21	55,25	56,04	50,65	50,65	51,38	60,92	60,39	61,13	54,05	53,67	54,22	62,33	58,26	57,93	55,12	51,22	53,67	58,83	50,89	60,81	53,98	59,51	53,34	-13	-11	-10	550
560	64,93	54,95	55,74	50,60	50,60	51,29	60,78	60,14	60,90	53,95	53,61	54,14	61,96	57,81	57,50	54,99	50,97	53,45	58,54	50,83	60,61	53,90	59,09	53,14	-13	-11	-10	560
570	64,74	54,68	55,44	50,61	50,61	51,25	60,64	60,02	60,77	54,00	53,64	54,19	61,69	57,52	57,18	54,98	50,91	53,36	58,29	50,82	60,48	53,94	58,80	53,08	-13	-11	-10	570
580	64,39	54,29	55,10	50,45	50,45	51,12	60,34	59,72	60,53	53,77	53,44	53,96	61,30	57,09	56,78	54,73	50,60	53,14	57,93	50,67	60,20	53,72	58,39	52,82	-13	-11	-10	580
590	64,23	54,10	54,85	50,37	50,37	51,02	60,22	59,52	60,39	53,71	53,33	53,98	61,04	56,78	56,39	54,64	50,39	52,99	57,73	50,59	60,04	53,67	58,07	52,67	-12	-11	-9	590
600	63,84	53,74	54,46	50,13	50,13	50,71	59,94	59,25	60,08	53,45	53,11	53,70	60,61	56,30	55,91	54,32	50,02	52,61	57,35	50,32	59,76	53,42	57,61	52,32	-12	-11	-9	600
610	63,56	53,41	54,20	49,97	49,97	50,60	59,68	59,02	59,95	53,29	52,98	53,59	60,29	55,94	55,60	54,05	49,86	52,31	57,06	50,18	59,55	53,29	57,28	52,07	-12	-11	-9	610
620	63,28	53,03	53,80	49,72	49,72	50,33	59,54	58,79	59,66	53,01	52,67	53,32	59,85	55,49	55,11	53,78	49,40	51,96	56,70	49,92	59,33	53,00	56,82	51,71	-12	-11	-9	620
630	63,04	52,73	53,55	49,53	49,53	50,15	59,33	58,52	59,47	52,81	52,51	53,11	59,58	55,19	54,80	53,53	49,10	51,70	56,44	49,74	59,11	52,81	56,52	51,44	-12	-11	-9	630
640	62,70	52,41	53,08	49,19	49,19	49,80	58,89	58,19	59,12	52,40	52,10	52,72	59,02	54,57	54,24	53,09	48,62	51,24	56,06	49,39	58,73	52,41	55,94	50,98	-12	-11	-9	640
650	62,46	52,10	52,89	49,03	49,03	49,68	58,84	58,00	58,93	52,24	51,94	52,60	58,81	54,31	53,96	52,84	48,38	50,94	55,82	49,25	58,59	52,26	55,69	50,72	-12	-11	-9	650
660	62,00	51,74	52,47	48,74	48,74	49,31	58,41	57,71	58,61	51,86	51,61	52,24	58,24	53,75	53,39	52,49	48,00	50,58	55,40	48,93	58,24	51,90	55,13	50,36	-12	-11	-9	660
670	61,73	51,48	52,22	48,47	48,47	49,11	58,21	57,30	58,38	51,63	51,25	51,93	57,94	53,37	53,00	52,08	47,56	50,14	55,14	48,68	57,96	51,60	54,77	49,93	-12	-11	-9	670
680	61,37	51,06	51,79	48,23	48,23	48,85	57,88	57,01	58,06	51,23	50,99	51,67	57,44	52,89	52,56	51,72	47,18	49,80	54,74	48,44	57,65	51,30	54,30	49,57	-12	-11	-9	680
690	61,06	50,80	51,48	48,08	48,08	48,65	57,65	56,78	57,78	51,04	50,71	51,39	57,09	52,53	52,14	51,41	46,85	49,50	54,45	48,27	57,40	51,05	53,92	49,25	-11	-11	-9	690
700	60,74	50,42	51,16	47,81	47,81	48,34	57,37	56,51	57,50	50,72	50,42	51,14	56,68	52,04	51,79	51,13	46,53	49,08	54,11	47,99	57,13	50,76	53,50	48,91	-11	-11	-9	700
710	60,28	50,09	50,81	47,57	47,57	48,15	57,05	56,14	57,20	50,46	50,16	50,84	56,24	51,62	51,30	50,74	46,19	48,76	53,73	47,76	56,80	50,49	53,05	48,56	-11	-11	-8	710
720	60,04	49,72	50,42	47,28	47,28	47,86	56,74	55,80	56,97	50,15	49,84	50,56	55,86	51,25	50,86	50,47	45,77	48,42	53,39	47,47	56,50	50,18	52,66	48,22	-11	-11	-8	720
730	59,75	49,38	50,13	46,95	46,95	47,58	56,48	55,53	56,68	49,81	49,57	50,24	55,41	50,75	50,41	50,03	45,40	47,94	53,09	47,16	56,23	49,87	52,19	47,79	-11	-11	-8	730
740	59,22	48,89	49,60	46,57	46,57	47,16	56,04	55,11	56,26	49,38	49,11	49,77	54,87	50,18	49,82	49,57	44,87	47,45	52,57	46,77	55,80	49,42	51,62	47,30	-11	-11	-8	740

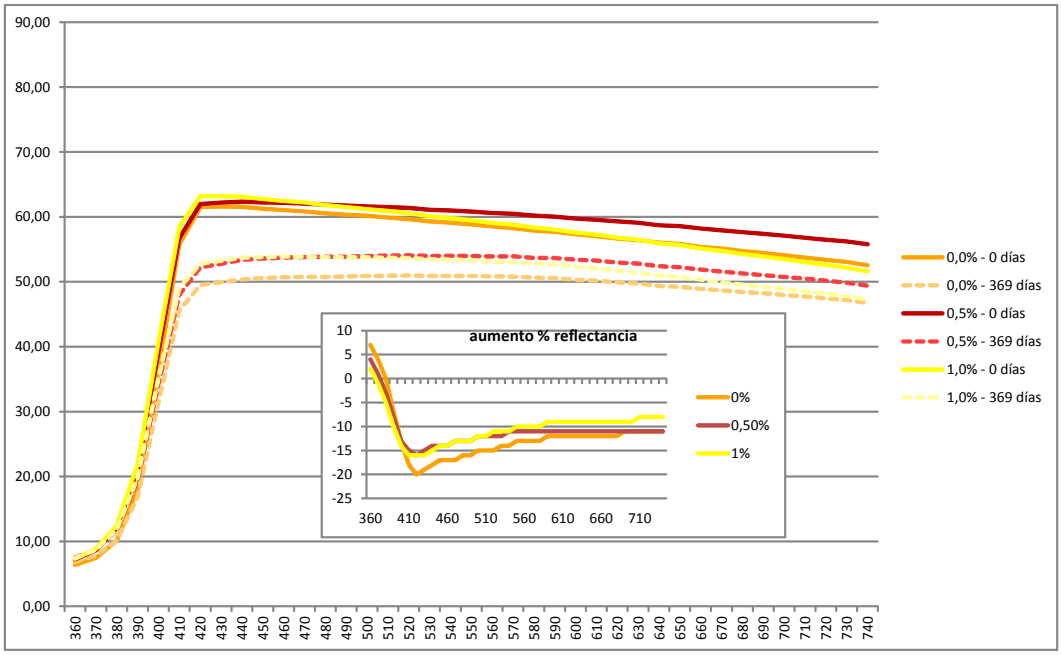


Gráfico 9.27 –Gráfico de reflectancia comparativa de la muestra Paa de 0 a 369 días.

Gráfico de reflectancia espectral - PAd002

Muestra de la tanda 002 sometida a los agentes atmosféricos.

Datos de reflectancia (%) obtenidos por el espectrofotómetro, según la long, de onda (λ).

λ	0% rGO-día 0			0% rGO-día 369			0,5% rGO-día 0			0,5% rGO-día 369			1% rGO-día 0			1% rGO-día 369			0% - rGO		0,5%-rGO		1% - rGO		aumento %rflc.			λ
nm	0310	0311	0312	6391	6392	-	0313	0314	0315	6393	6394	6395	0316	0317	0318	6396	6397	6398	0	369	0	369	0	369	0% - 0,5% - 1%			nm
360	7,43	7,45	7,46	8,40	8,41	-	7,12	6,97	7,00	7,51	8,04	7,78	7,00	6,96	6,97	8,28	8,45	8,47	7,45	8,41	7,03	7,78	6,98	8,40	13	11	20	360
370	8,75	8,78	8,80	9,55	9,50	-	8,34	8,36	8,33	8,54	9,09	8,81	8,33	8,37	8,35	9,31	9,46	9,40	8,78	9,53	8,34	8,81	8,35	9,39	9	6	12	370
380	11,95	12,04	11,93	12,41	12,42	-	11,39	11,58	11,47	11,23	11,72	11,43	11,47	11,61	11,54	11,80	11,95	11,94	11,97	12,42	11,48	11,46	11,54	11,90	4	0	3	380
390	20,64	20,69	20,57	19,99	20,23	-	20,10	20,05	20,11	18,19	18,67	18,35	20,11	20,15	20,12	18,04	18,49	18,63	20,63	20,11	20,09	18,40	20,13	18,39	-3	-8	-9	390
400	40,60	40,61	40,49	37,12	37,42	-	39,90	40,05	40,12	33,15	33,69	33,50	40,12	40,12	39,97	31,69	32,89	33,18	40,57	37,27	40,02	33,45	40,07	32,59	-8	-16	-19	400
410	66,56	66,57	66,12	58,73	59,16	-	64,68	65,54	65,76	51,11	51,16	51,93	65,76	64,97	65,01	48,04	49,70	50,75	66,42	58,95	65,33	51,40	65,25	49,50	-11	-21	-24	410
420	80,60	80,68	79,14	70,40	70,84	-	76,06	78,35	79,08	59,48	59,13	60,80	79,08	76,52	76,60	55,89	57,48	58,81	80,14	70,62	77,83	59,80	77,40	57,39	-12	-23	-26	420
430	83,33	83,33	81,22	73,07	73,33	-	77,43	80,30	81,25	61,25	60,37	62,56	81,25	77,83	78,04	57,59	58,75	60,23	82,63	73,20	79,66	61,39	79,04	58,86	-11	-23	-26	430
440	84,36	84,23	81,83	74,43	74,55	-	77,60	80,89	81,83	62,07	61,25	63,41	81,83	78,02	78,17	58,64	59,66	61,16	83,47	74,49	80,11	62,24	79,34	59,82	-11	-22	-25	440
450	84,56	84,68	81,82	75,15	75,20	-	77,48	80,86	81,96	62,60	61,58	63,99	81,96	77,78	77,97	59,44	60,29	61,77	83,69	75,18	80,10	62,72	79,24	60,50	-10	-22	-24	450
460	84,67	84,66	81,80	75,80	75,65	-	77,30	80,77	81,99	62,95	62,04	64,25	81,99	77,59	77,68	59,97	60,74	62,16	83,71	75,73	80,02	63,08	79,09	60,96	-10	-21	-23	460
470	85,01	84,93	81,78	76,12	76,02	-	77,08	80,87	82,12	63,18	62,08	64,59	82,12	77,51	77,55	60,33	60,96	62,40	83,91	76,07	80,02	63,28	79,06	61,23	-9	-21	-23	470
480	85,00	85,00	81,69	76,61	76,31	-	76,94	80,65	82,00	63,55	62,44	64,86	82,00	77,16	77,24	60,76	61,26	62,68	83,90	76,46	79,86	63,62	78,80	61,57	-9	-20	-22	480
490	85,09	85,15	81,58	77,00	76,74	-	76,66	80,65	81,99	63,75	62,53	65,05	81,99	77,04	77,08	61,11	61,43	62,88	83,94	76,87	79,77	63,78	78,70	61,81	-8	-20	-21	490
500	85,11	85,13	81,45	77,38	76,97	-	76,36	80,48	81,96	63,99	62,70	65,40	81,96	76,80	76,81	61,51	61,73	63,16	83,90	77,18	79,60	64,03	78,52	62,13	-8	-20	-21	500
510	85,16	85,10	81,33	77,80	77,30	-	76,21	80,42	81,90	64,27	62,92	65,59	81,90	76,61	76,67	61,95	62,03	63,39	83,86	77,55	79,51	64,26	78,39	62,46	-8	-19	-20	510
520	85,18	85,17	81,16	78,21	77,64	-	76,09	80,28	81,84	64,58	63,15	65,97	81,84	76,32	76,36	62,31	62,33	63,69	83,84	77,93	79,40	64,57	78,17	62,78	-7	-19	-20	520
530	85,08	85,02	80,92	78,40	77,78	-	75,77	80,07	81,69	64,66	63,17	65,98	81,69	75,99	76,06	62,56	62,44	63,77	83,67	78,09	79,18	64,60	77,91	62,92	-7	-18	-19	530
540	85,17	85,10	80,78	78,78	78,06	-	75,51	79,97	81,59	64,88	63,34	66,12	81,59	75,84	75,82	62,96	62,66	63,97	83,68	78,42	79,02	64,78	77,75	63,20	-6	-18	-19	540
550	85,17	85,11	80,67	79,13	78,21	-	75,24	79,78	81,52	65,05	63,40	66,36	81,52	75,62	75,51	63,28	62,83	64,14	83,65	78,67	78,85	64,94	77,55	63,42	-6	-18	-18	550
560	85,11	85,01	80,44	79,32	78,37	-	74,94	79,63	81,35	65,17	63,48	66,47	81,35	75,30	75,26	63,53	62,93	64,26	83,52	78,85	78,64	65,04	77,30	63,57	-6	-17	-18	560
570	85,13	85,04	80,30	79,63	78,64	-	74,83	79,49	81,33	65,45	63,61	66,68	81,33	75,14	75,04	63,88	63,19	64,50	83,49	79,14	78,55	65,25	77,17	63,86	-5	-17	-17	570
580	84,95	84,95	80,05	79,76	78,68	-	74,46	79,21	81,08	65,50	63,46	66,64	81,08	74,79	74,71	64,01	63,12	64,46	83,32	79,22	78,25	65,20	76,86	63,86	-5	-17	-17	580
590	84,95	84,89	79,85	79,96	78,82	-	74,28	79,06	81,03	65,58	63,49	66,82	81,03	74,55	74,45	64,17	63,26	64,48	83,23	79,39	78,12	65,30	76,68	63,97	-5	-16	-17	590
600	84,76	84,68	79,57	79,92	78,73	-	73,95	78,85	80,79	65,46	63,32	66,66	80,79	74,16	74,18	64,12	63,09	64,33	83,00	79,33	77,86	65,15	76,38	63,85	-4	-16	-16	600
610	84,65	84,61	79,31	80,10	78,81	-	73,67	78,61	80,55	65,51	63,35	66,59	80,55	73,90	73,81	64,21	63,04	64,30	82,86	79,46	77,61	65,15	76,09	63,85	-4	-16	-16	610
620	84,42	84,44	79,02	79,96	78,63	-	73,35	78,41	80,43	65,34	63,14	66,48	80,43	73,57	73,51	64,09	62,87	64,13	82,63	79,30	77,40	64,99	75,84	63,70	-4	-16	-16	620
630	84,35	84,28	78,80	80,09	78,71	-	73,11	78,20	80,28	65,32	63,07	66,49	80,28	73,28	73,22	64,15	62,80	64,02	82,48	79,40	77,20	64,96	75,59	63,66	-4	-16	-16	630
640	84,08	84,02	78,49	79,82	78,52	-	72,71	77,91	79,97	65,01	62,74	66,11	79,97	72,86	72,87	63,82	62,45	63,78	82,20	79,17	76,86	64,62	75,23	63,35	-4	-16	-16	640
650	83,88	83,89	78,17	79,87	78,37	-	72,43	77,60	79,81	65,06	62,68	66,14	79,81	72,66	72,57	63,87	62,40	63,61	81,98	79,12	76,61	64,63	75,01	63,29	-3	-16	-16	650
660	83,59	83,59	77,78	79,74	78,32	-	72,04	77,36	79,45	64,77	62,43	65,94	79,45	72,17	72,09	63,69	62,16	63,39	81,65	79,03	76,28	64,38	74,57	63,08	-3	-16	-15	660
670	83,41	83,36	77,54	79,58	78,01	-	71,74	77,04	79,29	64,60	62,19	65,70	79,29	71,88	71,83	63,53	61,87	63,14	81,44	78,80	76,02	64,16	74,33	62,85	-3	-16	-15	670
680	83,13	83,13	77,22	79,52	77,93	-	71,36	76,73	78,94	64,49	61,94	65,51	78,94	71,49	71,46	63,33	61,72	62,95	81,16	78,73	75,68	63,98	73,96	62,67	-3	-15	-15	680
690	82,97	82,96	76,87	79,43	77,87	-	71,08	76,45	78,74	64,30	61,89	65,41	78,74	71,17	71,07	63,30	61,51	62,80	80,93	78,65	75,42	63,87	73,66	62,54	-3	-15	-15	690
700	82,64	82,61	76,48	79,28	77,62	-	70,66	76,07	78,42	64,14	61,56	65,16	78,42	70,70	70,60	63,14	61,27	62,52	80,58	78,45	75,05	63,62	73,24	62,31	-3	-15	-15	700
710	82,33	82,29	76,09	79,17	77,41	-	70,28	75,79	78,12	64,02	61,39	65,05	78,12	70,37	70,29	63,05	61,11	62,38	80,24	78,29	74,73	63,49	72,93	62,18	-2	-15	-15	710
720	82,23	82,12	75,88	79,09	77,36	-	70,04	75,52	77,92	63,85	61,23	64,86	77,92	70,09	69,98	62,91	60,95	62,16	80,08	78,23	74,49	63,31	72,66	62,01	-2	-15	-15	720
730	81,85	81,78	75,46	78,90	77,12	-	69,63	75,23	77,64	63,67	60,99	64,64	77,64	69,70	69,57	62,73	60,70	61,99	79,70	78,01	74,17	63,10	72,30	61,81	-2	-15	-15	730
740	81,47	81,40	74,99	78,60	76,78	-	69,09	74,84	77,21	63,27	60,59	64,32	77,21	69,23	69,14	62,43	60,33	61,58	79,29	77,69	73,71	62,73	71,86	61,45	-2	-15	-14	740

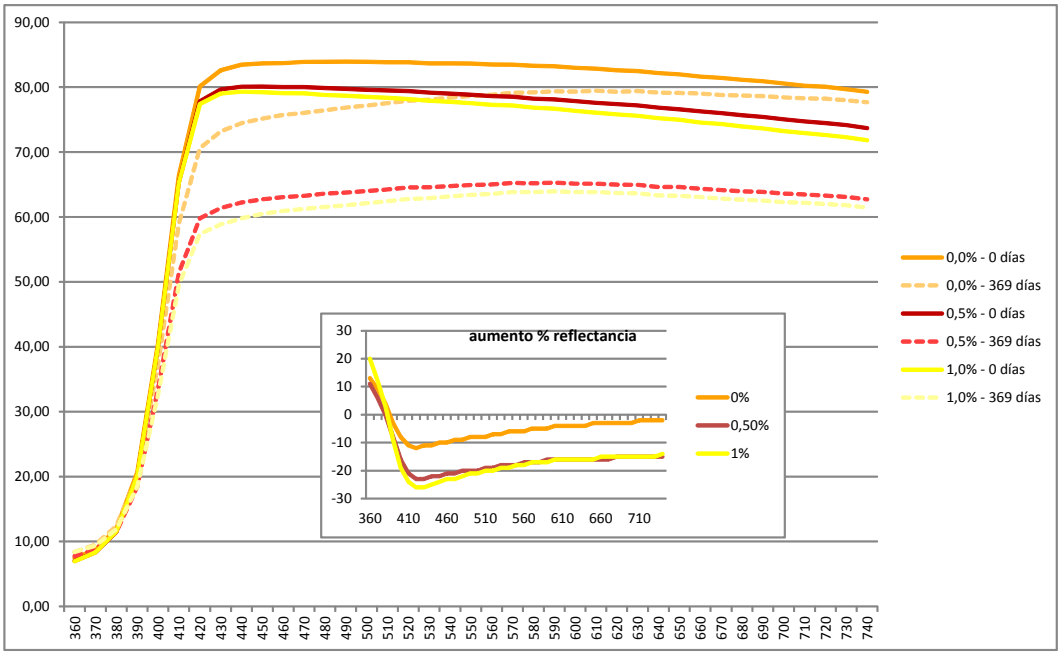


Gráfico 9.28 –Gráfico de reflectancia comparativa de la muestra PAd de 0 a 369 días.

Gráfico de reflectancia espectral - PCa002

Muestra de la tanda 002 sometida a los agentes atmosféricos.

Datos de reflectancia (%) obtenidos por el espectrofotómetro, según la long, de onda (λ).

λ nm	0% GO-día 0			0% GO-día 111			0,5% GO-día 0			0,5% GO-día 111			1% GO-día 0			1% GO-día 111			0% - GO		0,5%-GO		1% - GO		aumento %rflc.			λ nm
	0292	0293	0294	4164	4165	4166	0295	0296	0297	4167	4168	4169	0298	0299	0300	4170	4171	4172	0	111	0	111	0	111	0% - 0,5% - 1%			
360	19,78	19,32	18,99	15,91	15,92	16,10	16,16	16,39	16,36	12,75	13,26	14,56	16,18	16,22	16,99	13,64	14,33	12,78	19,36	15,98	16,30	13,52	16,46	13,58	-17	-17	-17	360
370	20,88	20,43	20,05	17,07	17,11	17,33	17,38	17,60	17,58	14,21	14,48	15,92	17,31	17,45	18,27	15,07	15,62	14,20	20,45	17,17	17,52	14,87	17,68	14,96	-16	-15	-15	370
380	24,59	24,31	23,74	20,70	20,76	21,14	21,29	21,49	21,49	18,13	18,23	19,70	21,14	21,31	22,19	19,01	19,54	18,06	24,21	20,87	21,42	18,69	21,55	18,87	-14	-13	-12	380
390	34,81	34,60	33,82	30,04	30,15	30,78	31,76	31,96	31,96	27,89	28,17	29,41	31,02	31,34	31,99	28,72	29,43	27,49	34,41	30,32	31,89	28,49	31,45	28,55	-12	-11	-9	390
400	55,54	55,17	53,93	48,06	48,45	49,21	51,75	51,91	51,94	46,08	46,38	47,57	48,71	49,33	49,73	46,33	46,96	44,46	54,88	48,57	51,87	46,68	49,26	45,92	-11	-10	-7	400
410	76,99	75,92	72,45	65,14	65,91	66,56	69,46	69,69	69,44	61,42	61,67	63,13	63,12	63,77	64,21	60,74	61,00	58,41	75,12	65,87	69,53	62,07	63,70	60,05	-12	-11	-6	410
420	84,97	83,63	77,64	71,52	72,11	72,87	74,19	74,68	74,29	65,87	65,92	67,56	66,67	67,35	67,81	64,81	64,77	62,45	82,08	72,17	74,39	66,45	67,28	64,01	-12	-11	-5	420
430	85,89	84,54	77,90	73,09	73,75	74,41	74,47	74,77	74,42	66,71	66,74	68,26	66,82	67,53	68,05	65,52	65,31	63,36	82,78	73,75	74,55	67,24	67,47	64,73	-11	-10	-4	430
440	86,47	84,98	78,11	74,71	75,38	75,79	74,60	75,06	74,59	67,59	67,50	69,16	67,17	67,78	68,27	66,31	65,99	64,26	83,19	75,29	74,75	68,08	67,74	65,52	-9	-9	-3	440
450	86,54	85,06	78,01	75,90	76,45	76,78	74,55	74,96	74,54	68,11	67,93	69,53	66,98	67,69	68,29	66,69	66,38	64,92	83,20	76,38	74,68	68,52	67,65	66,00	-8	-8	-2	450
460	86,57	85,22	77,96	76,92	77,18	77,56	74,43	74,91	74,51	68,56	68,29	69,98	67,04	67,76	68,31	67,08	66,65	65,36	83,25	77,22	74,62	68,94	67,70	66,36	-7	-8	-2	460
470	86,87	85,34	77,84	77,70	77,91	78,09	74,34	74,76	74,40	68,81	68,48	70,11	67,08	67,68	68,31	67,32	66,79	65,61	83,35	77,90	74,50	69,13	67,69	66,57	-7	-7	-2	470
480	86,88	85,32	77,75	78,33	78,59	78,70	74,29	74,79	74,33	69,09	68,61	70,40	67,01	67,68	68,28	67,56	66,87	65,91	83,32	78,54	74,47	69,37	67,66	66,78	-6	-7	-1	480
490	87,02	85,57	77,82	78,97	79,12	79,22	74,28	74,73	74,25	69,31	68,82	70,55	67,05	67,69	68,28	67,63	67,02	66,15	83,47	79,10	74,42	69,56	67,67	66,93	-5	-7	-1	490
500	87,08	85,60	77,58	79,61	79,75	79,74	74,14	74,60	74,22	69,41	69,00	70,72	66,98	67,61	68,27	67,92	67,15	66,39	83,42	79,70	74,32	69,71	67,62	67,15	-4	-6	-1	500
510	87,15	85,62	77,58	80,29	80,35	80,20	74,12	74,62	74,19	69,68	69,16	70,92	67,04	67,65	68,38	68,09	67,20	66,71	83,45	80,28	74,31	69,92	67,69	67,33	-4	-6	-1	510
520	87,24	85,62	77,53	80,89	80,81	80,59	74,03	74,56	74,10	69,81	69,27	71,07	66,97	67,66	68,36	68,20	67,34	66,92	83,46	80,76	74,23	70,05	67,66	67,49	-3	-6	0	520
530	87,18	85,54	77,30	81,33	81,19	80,88	73,78	74,35	73,91	69,85	69,25	71,01	66,79	67,52	68,21	68,21	67,23	66,99	83,34	81,13	74,01	70,04	67,51	67,48	-3	-5	0	530
540	87,32	85,75	77,32	81,88	81,76	81,36	73,78	74,35	73,92	70,05	69,39	71,15	66,90	67,48	68,30	68,37	67,30	67,26	83,46	81,67	74,02	70,20	67,56	67,64	-2	-5	0	540
550	87,38	85,78	77,23	82,33	82,14	81,69	73,69	74,25	73,84	70,13	69,42	71,28	66,86	67,46	68,24	68,42	67,26	67,37	83,46	82,05	73,93	70,28	67,52	67,68	-2	-5	0	550
560	87,28	85,66	77,04	82,71	82,42	81,90	73,52	74,07	73,66	70,18	69,44	71,24	66,76	67,37	68,17	68,42	67,18	67,50	83,33	82,34	73,75	70,29	67,43	67,70	-1	-5	0	560
570	87,39	85,72	77,01	83,23	82,88	82,30	73,45	74,06	73,68	70,37	69,54	71,35	66,74	67,39	68,24	68,61	67,34	67,73	83,37	82,80	73,73	70,42	67,46	67,89	-1	-4	1	570
580	87,23	85,59	76,73	83,40	83,03	82,37	73,21	73,88	73,42	70,23	69,48	71,27	66,59	67,18	68,02	68,49	67,19	67,72	83,18	82,93	73,50	70,33	67,26	67,80	0	-4	1	580
590	87,26	85,64	76,76	83,65	83,22	82,49	73,23	73,84	73,38	70,28	69,44	71,28	66,56	67,20	68,12	68,49	67,14	67,81	83,22	83,12	73,48	70,33	67,29	67,81	0	-4	1	590
600	87,11	85,44	76,54	83,80	83,35	82,58	73,01	73,61	73,17	70,22	69,31	71,22	66,47	67,06	68,02	68,43	67,06	67,75	83,03	83,24	73,26	70,25	67,18	67,74	0	-4	1	600
610	87,13	85,44	76,42	84,11	83,67	82,81	72,85	73,51	73,10	70,28	69,39	71,23	66,40	67,01	67,93	68,44	67,03	67,86	83,00	83,53	73,15	70,30	67,11	67,78	1	-4	1	610
620	87,05	85,33	76,29	84,14	83,55	82,75	72,7	73,32	72,92	70,12	69,18	71,07	66,29	66,92	67,86	68,32	66,84	67,69	82,89	83,48	72,98	70,12	67,02	67,62	1	-4	1	620
630	87,05	85,35	76,24	84,33	83,77	82,91	72,67	73,26	72,84	70,16	69,19	71,10	66,27	66,91	67,89	68,31	66,88	67,79	82,88	83,67	72,92	70,15	67,02	67,66	1	-4	1	630
640	86,77	85,07	75,88	84,27	83,69	82,80	72,28	72,91	72,54	69,93	69,00	70,85	66,01	66,54	67,64	68,10	66,59	67,58	82,57	83,59	72,58	69,93	66,73	67,42	1	-4	1	640
650	86,89	85,12	75,87	84,47	83,88	82,93	72,34	72,98	72,54	69,98	68,92	70,89	66,06	66,62	67,70	68,05	66,59	67,51	82,63	83,76	72,62	69,93	66,79	67,38	1	-4	1	650
660	86,61	84,93	75,64	84,45	83,87	82,82	72,02	72,65	72,21	69,87	68,81	70,73	65,77	66,39	67,47	67,91	66,39	67,46	82,39	83,71	72,29	69,80	66,54	67,25	2	-3	1	660
670	86,58	84,78	75,42	84,49	83,82	82,88	71,84	72,51	72,18	69,65	68,60	70,50	65,75	66,29	67,42	67,79	66,20	67,38	82,26	83,73	72,18	69,58	66,49	67,12	2	-4	1	670
680	86,42	84,63	75,28	84,54	83,93	82,77	71,65	72,29	71,81	69,55	68,50	70,42	65,48	66,11	67,20	67,64	66,07	67,19	82,11	83,75	71,92	69,49	66,26	66,97	2	-3	1	680
690	86,45	84,54	75,07	84,59	83,93	82,86	71,44	72,12	71,80	69,48	68,36	70,29	65,41	66,04	67,20	67,54	65,88	67,21	82,02	83,79	71,79	69,38	66,22	66,88	2	-3	1	690
700	86,17	84,48	74,88	84,65	84,01	82,90	71,25	71,95	71,50	69,42	68,37	70,23	65,26	65,90	67,06	67,55	65,87	67,14	81,84	83,85	71,57	69,34	66,07	66,85	2	-3	1	700
710	86,12	84,27	74,73	84,69	84,02	82,91	71,04	71,77	71,35	69,31	68,21	70,13	65,13	65,72	66,91	67,43	65,75	67,08	81,71	83,87	71,39	69,22	65,92	66,75	3	-3	1	710
720	86,03	84,19	74,54	84,67	83,98	82,75	70,9	71,57	71,15	69,20	68,02	69,98	65,01	65,64	66,86	67,28	65,56	66,89	81,59	83,80	71,21	69,07	65,84	66,58	3	-3	1	720
730	85,95	84,11	74,37	84,74	84,03	82,81	70,75	71,43	70,99	69,09	67,92	69,86	64,93	65,45	66,74	67,21	65,38	66,94	81,48	83,86	71,06	68,96	65,71	66,51	3	-3	1	730
740	85,66	83,78	74,04	84,60	83,92	82,67	70,32	71,07	70,67	68,83	67,69	69,62	64,59	65,12	66,42	66,95	65,12	66,70	81,16	83,73	70,69	68,71	65,38	66,26	3	-3	1	740

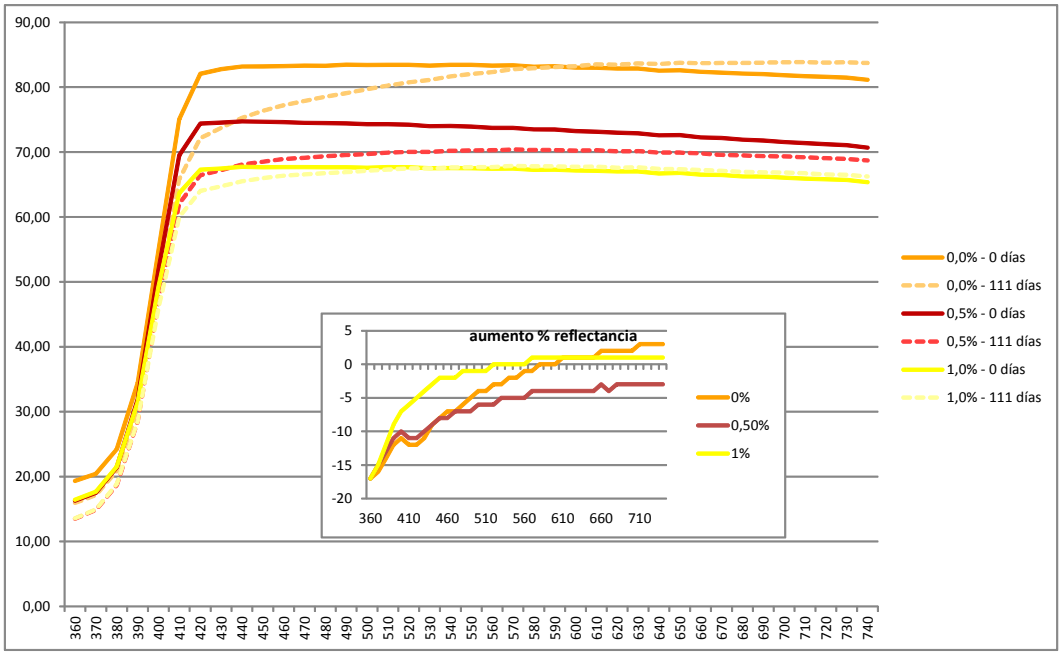


Gráfico 9.29 –Gráfico de reflectancia comparativa de la muestra PCa de 0 a 111 días.

Gráfico de reflectancia espectral - PPa002

Muestra de la tanda 002 sometida a los agentes atmosféricos.

Datos de reflectancia (%) obtenidos por el espectrofotómetro, según la long, de onda (λ).

λ nm	0% GO-día 0			0% GO-día 66			0,5% GO-día 0			0,5% GO-día 66			1% GO-día 0			1% GO-día 66		
	0274	0275	0276	1504	1505	1506	0277	0278	0279	1507	1508	1509	0280	0281	0282	1510	-	-
360	8,04	7,96	7,99	8,21	8,22	8,39	8,56	8,45	8,52	8,41	8,74	8,66	8,69	8,73	8,66	8,92	-	-
370	9,58	9,61	9,55	9,47	9,46	9,62	10,02	10,01	10,03	9,78	9,98	9,92	10,18	10,22	10,19	10,14	-	-
380	13,16	13,22	13,18	12,51	12,52	12,69	13,56	13,61	13,62	12,85	13,09	13,08	13,70	13,74	13,71	13,23	-	-
390	22,42	22,23	22,35	20,69	20,56	20,80	22,71	22,71	22,78	20,50	21,10	21,11	22,76	22,79	22,75	21,04	-	-
400	42,99	42,82	42,91	39,25	39,12	39,11	41,85	41,79	41,83	36,90	37,92	37,94	41,73	41,75	41,77	37,74	-	-
410	69,06	70,12	69,05	63,30	63,89	62,37	62,95	62,74	62,88	54,42	55,90	56,45	62,96	62,56	62,57	55,64	-	-
420	81,44	86,07	81,32	74,95	78,35	73,38	70,97	70,47	70,60	60,63	62,27	63,14	71,05	70,21	70,07	62,33	-	-
430	82,53	89,02	82,31	76,26	81,25	74,67	71,32	70,57	70,85	61,25	62,52	63,67	71,40	70,37	70,17	62,94	-	-
440	82,37	89,54	82,27	76,67	82,23	75,09	71,16	70,45	70,68	61,49	62,77	63,90	71,32	70,24	69,96	63,11	-	-
450	81,93	89,40	81,72	76,66	82,58	75,13	70,73	69,92	70,18	61,58	62,65	63,74	70,92	69,85	69,39	63,16	-	-
460	81,52	89,26	81,35	76,62	82,78	75,04	70,44	69,57	69,79	61,50	62,54	63,69	70,62	69,34	69,08	63,01	-	-
470	81,02	89,29	81,01	76,57	83,02	75,04	70,08	69,23	69,47	61,35	62,37	63,49	70,25	69,09	68,69	62,91	-	-
480	80,69	89,18	80,52	76,38	83,13	74,85	69,74	68,82	69,10	61,15	62,07	63,31	69,95	68,70	68,25	62,77	-	-
490	80,27	89,13	80,16	76,24	83,34	74,74	69,43	68,48	68,78	61,15	61,89	63,18	69,71	68,36	67,92	62,71	-	-
500	79,82	88,92	79,76	76,10	83,42	74,59	69,07	68,08	68,33	60,94	61,64	62,92	69,36	67,98	67,49	62,52	-	-
510	79,49	88,87	79,33	76,07	83,62	74,53	68,72	67,72	68,01	60,83	61,52	62,82	69,10	67,56	67,16	62,42	-	-
520	79,11	88,72	79,00	76,00	83,81	74,40	68,43	67,31	67,62	60,70	61,30	62,65	68,79	67,29	66,80	62,26	-	-
530	78,56	88,38	78,40	75,59	83,76	74,11	67,96	66,77	67,12	60,44	60,97	62,29	68,33	66,76	66,29	62,04	-	-
540	78,21	88,28	77,98	75,52	83,96	74,06	67,62	66,49	66,84	60,36	60,73	62,14	68,12	66,49	65,97	61,94	-	-
550	77,80	88,12	77,69	75,35	84,03	73,89	67,3	66,14	66,44	60,23	60,50	61,98	67,89	66,19	65,57	61,79	-	-
560	77,30	87,82	77,15	75,14	84,02	73,65	66,89	65,72	66,01	60,00	60,24	61,69	67,45	65,77	65,14	61,55	-	-
570	77,03	87,73	76,81	75,03	84,25	73,59	66,61	65,42	65,73	59,89	60,03	61,58	67,20	65,47	64,90	61,51	-	-
580	76,41	87,37	76,26	74,74	84,18	73,23	66,15	64,88	65,26	59,59	59,70	61,24	66,80	64,97	64,36	61,20	-	-
590	76,08	87,15	75,95	74,48	84,13	73,02	65,89	64,53	64,92	59,35	59,44	60,95	66,50	64,71	64,04	61,00	-	-
600	75,58	86,88	75,43	74,05	83,91	72,57	65,45	64,10	64,46	58,90	59,02	60,54	66,15	64,24	63,59	60,56	-	-
610	75,15	86,70	74,97	73,76	83,88	72,29	65,03	63,76	64,05	58,64	58,66	60,24	65,82	63,90	63,19	60,33	-	-
620	74,68	86,42	74,53	73,34	83,74	71,86	64,64	63,26	63,65	58,22	58,26	59,85	65,49	63,53	62,76	60,01	-	-
630	74,31	86,23	74,18	73,08	83,52	71,54	64,31	62,97	63,32	57,86	57,90	59,51	65,18	63,16	62,40	59,64	-	-
640	73,65	85,76	73,47	72,52	83,20	71,03	63,79	62,32	62,69	57,39	57,32	58,99	64,69	62,59	61,88	59,22	-	-
650	73,41	85,64	73,24	72,31	83,12	70,72	63,52	62,03	62,44	57,08	57,03	58,73	64,38	62,36	61,57	58,97	-	-
660	72,73	85,21	72,57	71,75	82,84	70,27	62,95	61,49	61,88	56,66	56,56	58,28	64,02	61,77	61,00	58,48	-	-
670	72,38	84,91	72,25	71,42	82,60	69,82	62,63	61,08	61,50	56,20	56,04	57,83	63,50	61,44	60,62	58,17	-	-
680	71,81	84,55	71,62	70,83	82,26	69,34	62,12	60,52	60,95	55,76	55,65	57,46	63,22	60,94	60,11	57,72	-	-
690	71,40	84,29	71,21	70,59	82,16	69,01	61,77	60,20	60,60	55,43	55,23	57,08	62,84	60,60	59,80	57,42	-	-
700	70,85	83,97	70,72	70,07	81,96	68,56	61,33	59,68	60,15	55,05	54,89	56,71	62,39	60,16	59,31	57,03	-	-
710	70,37	83,57	70,22	69,77	81,64	68,17	60,93	59,26	59,68	54,70	54,45	56,35	62,04	59,76	58,84	56,73	-	-
720	69,93	83,27	69,78	69,28	81,44	67,72	60,52	58,81	59,27	54,21	54,05	55,96	61,66	59,31	58,43	56,30	-	-
730	69,52	82,93	69,32	68,95	81,25	67,36	60,16	58,40	58,81	53,84	53,64	55,57	61,34	58,93	58,00	56,01	-	-
740	68,84	82,43	68,65	68,38	80,77	66,79	59,55	57,78	58,20	53,34	53,07	55,02	60,74	58,34	57,36	55,51	-	-

λ nm	0% - GO		0,5%-GO		1% - GO		aumento %rflc.			λ nm
	0	66	0	66	0	66	0% - 0,5% - 1%			
360	8,00	8,27	8,51	8,60	8,69	8,92	3	1	3	360
370	9,58	9,52	10,02	9,89	10,20	10,14	-1	-1	-1	370
380	13,19	12,57	13,60	13,01	13,72	13,23	-5	-4	-4	380
390	22,33	20,68	22,73	20,90	22,77	21,04	-7	-8	-8	390
400	42,91	39,16	41,82	37,59	41,75	37,74	-9	-10	-10	400
410	69,41	63,19	62,86	55,59	62,70	55,64	-9	-12	-11	410
420	82,94	75,56	70,68	62,01	70,44	62,33	-9	-12	-12	420
430	84,62	77,39	70,91	62,48	70,65	62,94	-9	-12	-11	430
440	84,73	78,00	70,76	62,72	70,51	63,11	-8	-11	-10	440
450	84,35	78,12	70,28	62,66	70,05	63,16	-7	-11	-10	450
460	84,04	78,15	69,93	62,58	69,68	63,01	-7	-11	-10	460
470	83,77	78,21	69,59	62,40	69,34	62,91	-7	-10	-9	470
480	83,46	78,12	69,22	62,18	68,97	62,77	-6	-10	-9	480
490	83,19	78,11	68,90	62,07	68,66	62,71	-6	-10	-9	490
500	82,83	78,04	68,49	61,83	68,28	62,52	-6	-10	-8	500
510	82,56	78,07	68,15	61,72	67,94	62,42	-5	-9	-8	510
520	82,28	78,07	67,79	61,55	67,63	62,26	-5	-9	-8	520
530	81,78	77,82	67,28	61,23	67,13	62,04	-5	-9	-8	530
540	81,49	77,85	66,98	61,08	66,86	61,94	-4	-9	-7	540
550	81,20	77,76	66,63	60,90	66,55	61,79	-4	-9	-7	550
560	80,76	77,60	66,21	60,64	66,12	61,55	-4	-8	-7	560
570	80,52	77,62	65,92	60,50	65,86	61,51	-4	-8	-7	570
580	80,01	77,38	65,43	60,18	65,38	61,20	-3	-8	-6	580
590	79,73	77,21	65,11	59,91	65,08	61,00	-3	-8	-6	590
600	79,30	76,84	64,67	59,49	64,66	60,56	-3	-8	-6	600
610	78,94	76,64	64,28	59,18	64,30	60,33	-3	-8	-6	610
620	78,54	76,31	63,85	58,78	63,93	60,01	-3	-8	-6	620
630	78,24	76,05	63,53	58,42	63,58	59,64	-3	-8	-6	630
640	77,63	75,58	62,93	57,90	63,05	59,22	-3	-8	-6	640
650	77,43	75,38	62,66	57,61	62,77	58,97	-3	-8	-6	650
660	76,84	74,95	62,11	57,17	62,26	58,48	-2	-8	-6	660
670	76,51	74,61	61,74	56,69	61,85	58,17	-2	-8	-6	670
680	75,99	74,14	61,20	56,29	61,42	57,72	-2	-8	-6	680
690	75,63	73,92	60,86	55,91	61,08	57,42	-2	-8	-6	690
700	75,18	73,53	60,39	55,55	60,62	57,03	-2	-8	-6	700
710	74,72	73,19	59,96	55,17	60,21	56,73	-2	-8	-6	710
720	74,33	72,81	59,53	54,74	59,80	56,30	-2	-8	-6	720
730	73,92	72,52	59,12	54,35	59,42	56,01	-2	-8	-6	730
740	73,31	71,98	58,51	53,81	58,81	55,51	-2	-8	-6	740

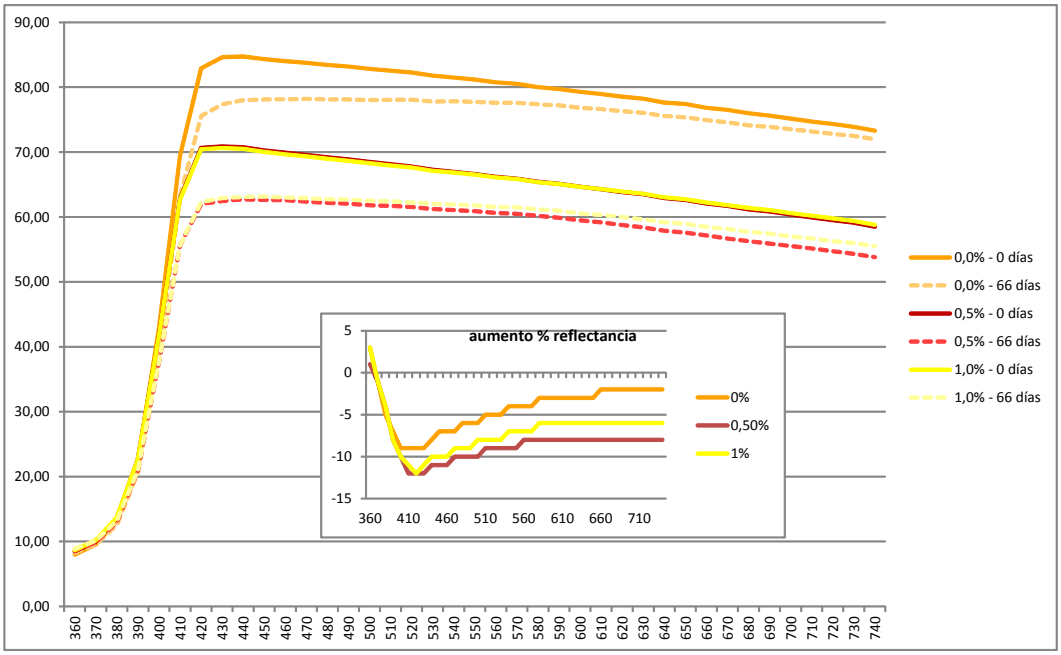


Gráfico 9.30 –Gráfico de reflectancia comparativa de la muestra PPa de 0 a 66 días.

Gráfico de reflectancia espectral - PPd002

Muestra de la tanda 002 sometida a los agentes atmosféricos.

Datos de reflectancia (%) obtenidos por el espectrofotómetro, según la long. de onda (λ).

λ	0% rGO-día 0			0% rGO-día 141			0,5% rGO-día 0			0,5% rGO-día 141			1% rGO-día 0			1% rGO-día 141			0% - rGO		0,5%-rGO		1% - rGO		aumento %rflc.			λ
nm	0283	0284	0285	4573	-	-	0286	0287	0288	4574	4575	4576	0289	0290	0291	4577	4578	4579	0	141	0	141	0	141	0% - 0,5% - 1%			nm
360	7,18	7,13	7,13	8,06	-	-	7,42	6,98	7,03	7,87	7,83	7,72	7,04	7,12	7,02	7,77	7,80	7,85	7,15	8,06	7,14	7,81	7,06	7,81	13	9	11	360
370	8,78	8,74	8,76	9,57	-	-	8,94	8,56	8,57	9,33	9,28	9,24	8,65	7,12	8,69	9,19	9,23	9,31	8,76	9,57	8,69	9,28	8,15	9,24	9	7	13	370
380	12,45	12,43	12,42	13,09	-	-	12,44	12,12	12,12	12,60	12,55	12,63	12,21	12,11	12,29	12,50	12,49	12,57	12,43	13,09	12,23	12,59	12,20	12,52	5	3	3	380
390	21,72	21,71	21,63	21,48	-	-	21,63	21,26	21,25	20,99	20,79	20,90	21,37	21,31	21,27	20,97	20,94	20,89	21,69	21,48	21,38	20,89	21,32	20,93	-1	-2	-2	390
400	41,91	41,85	41,81	39,21	-	-	41,73	41,51	41,45	38,47	38,18	38,31	41,48	41,47	41,28	38,29	38,49	38,50	41,86	39,21	41,56	38,32	41,41	38,43	-6	-8	-7	400
410	67,42	67,87	67,76	60,71	-	-	66,79	66,53	66,58	58,70	57,79	58,16	66,26	65,98	65,65	58,08	58,81	58,64	67,68	60,71	66,63	58,22	65,96	58,51	-10	-13	-11	410
420	80,14	82,20	82,50	71,32	-	-	79,17	78,16	78,60	67,88	66,25	66,45	77,77	77,45	76,86	66,83	67,79	67,42	81,61	71,32	78,64	66,86	77,36	67,35	-13	-15	-13	420
430	81,93	85,31	85,54	73,36	-	-	80,95	79,62	80,07	69,45	67,52	67,63	79,13	78,72	78,10	68,34	69,04	68,65	84,26	73,36	80,21	68,20	78,65	68,68	-13	-15	-13	430
440	82,60	86,50	86,80	74,25	-	-	81,60	80,03	80,48	70,09	68,07	68,16	79,58	79,20	78,45	68,91	69,71	69,13	85,30	74,25	80,70	68,77	79,08	69,25	-13	-15	-12	440
450	82,40	86,83	87,31	74,63	-	-	81,60	79,74	80,50	70,23	68,25	68,30	79,41	78,99	78,23	69,17	69,90	69,29	85,51	74,63	80,61	68,93	78,88	69,45	-13	-14	-12	450
460	82,27	87,03	87,55	74,86	-	-	81,54	79,62	80,17	70,43	68,33	68,43	79,27	78,76	78,11	69,37	69,94	69,45	85,62	74,86	80,44	69,06	78,71	69,59	-13	-14	-12	460
470	82,06	87,14	87,67	75,07	-	-	81,38	79,28	80,09	70,52	68,37	68,38	79,09	78,54	77,85	69,37	69,94	69,54	85,62	75,07	80,25	69,09	78,49	69,62	-12	-14	-11	470
480	81,68	86,94	87,55	75,12	-	-	81,07	78,85	79,63	70,45	68,21	68,30	78,68	78,16	77,37	69,40	69,93	69,37	85,39	75,12	79,85	68,99	78,07	69,57	-12	-14	-11	480
490	81,32	86,70	87,32	74,97	-	-	80,69	78,42	79,21	70,37	68,10	68,24	78,28	77,77	77,09	69,31	69,76	69,29	85,11	74,97	79,44	68,90	77,71	69,45	-12	-13	-11	490
500	80,78	86,25	86,81	74,87	-	-	80,23	77,94	78,78	70,15	67,89	67,98	77,77	77,21	76,49	69,10	69,55	69,10	84,61	74,87	78,98	68,67	77,16	69,25	-12	-13	-10	500
510	80,24	85,68	86,34	74,65	-	-	79,77	77,39	78,23	69,96	67,69	67,85	77,24	76,76	75,95	68,95	69,38	68,87	84,09	74,65	78,46	68,50	76,65	69,07	-11	-13	-10	510
520	79,64	85,02	85,63	74,34	-	-	79,14	76,79	77,62	69,67	67,41	67,50	76,66	76,17	75,40	68,72	69,05	68,56	83,43	74,34	77,85	68,19	76,08	68,78	-11	-12	-10	520
530	78,95	84,36	84,91	73,98	-	-	78,54	76,10	76,95	69,28	66,96	67,05	75,99	75,48	74,69	68,27	68,70	68,14	82,74	73,98	77,20	67,76	75,39	68,37	-11	-12	-9	530
540	78,62	84,18	84,73	73,96	-	-	78,21	75,71	76,59	69,24	66,85	67,01	75,63	75,13	74,38	68,21	68,66	68,05	82,51	73,96	76,84	67,70	75,05	68,31	-10	-12	-9	540
550	78,30	84,05	84,67	73,88	-	-	77,83	75,40	76,25	69,14	66,76	66,82	75,32	74,80	74,02	68,13	68,44	67,93	82,34	73,88	76,49	67,57	74,71	68,17	-10	-12	-9	550
560	77,89	83,77	84,44	73,71	-	-	77,5	74,96	75,83	68,93	66,55	66,61	74,90	74,80	73,58	67,92	68,25	67,70	82,03	73,71	76,10	67,36	74,43	67,96	-10	-11	-9	560
570	77,64	83,77	84,42	73,78	-	-	77,35	74,65	75,58	68,87	66,48	66,57	74,64	74,15	73,28	67,89	68,16	67,61	81,94	73,78	75,86	67,31	74,02	67,89	-10	-11	-8	570
580	77,36	83,83	84,57	73,72	-	-	77,14	74,32	75,34	68,80	66,21	66,36	74,33	73,86	73,01	67,86	68,01	67,46	81,92	73,72	75,60	67,12	73,73	67,78	-10	-11	-8	580
590	77,38	84,30	85,12	73,95	-	-	77,27	74,32	75,40	68,87	66,32	66,30	74,42	73,84	72,95	67,95	68,07	67,49	82,27	73,95	75,66	67,16	73,74	67,84	-10	-11	-8	590
600	77,20	84,45	85,35	74,06	-	-	77,12	74,03	75,09	68,80	66,24	66,22	74,21	73,60	72,72	67,98	67,97	67,35	82,33	74,06	75,41	67,09	73,51	67,77	-10	-11	-8	600
610	76,88	84,44	85,40	74,04	-	-	76,89	73,76	74,85	68,82	66,11	66,09	73,91	73,34	72,54	67,80	67,76	67,15	82,24	74,04	75,17	67,01	73,26	67,57	-10	-11	-8	610
620	76,40	84,00	85,00	73,78	-	-	76,48	73,33	74,42	68,46	65,80	65,75	73,52	72,85	71,98	67,59	67,55	66,80	81,80	73,78	74,74	66,67	72,78	67,31	-10	-11	-8	620
630	76,09	83,86	84,80	73,65	-	-	76,29	72,93	74,08	68,32	65,63	65,56	73,15	72,59	71,67	67,47	67,35	66,68	81,58	73,65	74,43	66,50	72,47	67,17	-10	-11	-7	630
640	75,75	83,76	84,83	73,46	-	-	76	72,60	73,78	68,05	65,31	65,27	72,82	72,15	71,26	67,14	66,97	66,31	81,45	73,46	74,13	66,21	72,08	66,81	-10	-11	-7	640
650	75,63	84,15	85,25	73,69	-	-	76,08	72,47	73,66	68,11	65,25	65,19	72,81	72,12	71,25	67,33	67,09	66,31	81,68	73,69	74,07	66,18	72,06	66,91	-10	-11	-7	650
660	75,30	84,10	85,27	73,48	-	-	75,73	72,11	73,28	67,95	65,10	64,98	72,43	71,73	70,86	67,04	66,72	66,04	81,56	73,48	73,71	66,01	71,67	66,60	-10	-10	-7	660
670	74,88	83,94	85,17	73,45	-	-	75,46	71,74	73,04	67,63	64,79	64,68	72,14	71,36	70,52	66,83	66,58	65,69	81,33	73,45	73,41	65,70	71,34	66,37	-10	-11	-7	670
680	74,53	83,62	84,94	73,10	-	-	75,12	71,30	72,56	67,44	64,58	64,40	71,65	71,01	70,06	66,60	66,16	65,39	81,03	73,10	72,99	65,47	70,91	66,05	-10	-10	-7	680
690	74,16	83,63	84,92	73,03	-	-	74,91	70,96	72,23	67,29	64,27	64,13	71,42	70,63	69,78	66,45	65,98	65,20	80,90	73,03	72,70	65,23	70,61	65,88	-10	-10	-7	690
700	73,73	83,28	84,74	72,75	-	-	74,38	70,45	71,76	67,02	64,13	63,86	70,87	70,20	69,23	66,16	65,70	64,90	80,58	72,75	72,20	65,00	70,10	65,59	-10	-10	-6	700
710	73,26	83,06	84,42	72,49	-	-	73,86	70,06	71,38	66,76	63,74	63,56	70,48	69,78	68,87	65,85	65,36	64,58	80,25	72,49	71,83	64,69	69,71	65,26	-10	-10	-6	710
720	72,88	82,86	84,35	72,25	-	-	73,8	69,64	70,99	66,43	63,47	63,21	70,21	69,41	68,54	65,61	65,05	64,23	80,03	72,25	71,48	64,37	69,39	64,96	-10	-10	-6	720
730	72,43	82,68	84,05	72,02	-	-	73,42	69,19	70,57	66,21	63,14	62,92	69,79	68,99	68,06	65,36	64,77	63,93	79,72	72,02	71,06	64,09	68,95	64,69	-10	-10	-6	730
740	71,82	82,18	83,59	71,57	-	-	72,86	68,63	70,04	65,79	62,64	62,45	69,19	68,39	67,48	64,96	64,25	63,45	79,20	71,57	70,51	63,63	68,35	64,22	-10	-10	-6	740

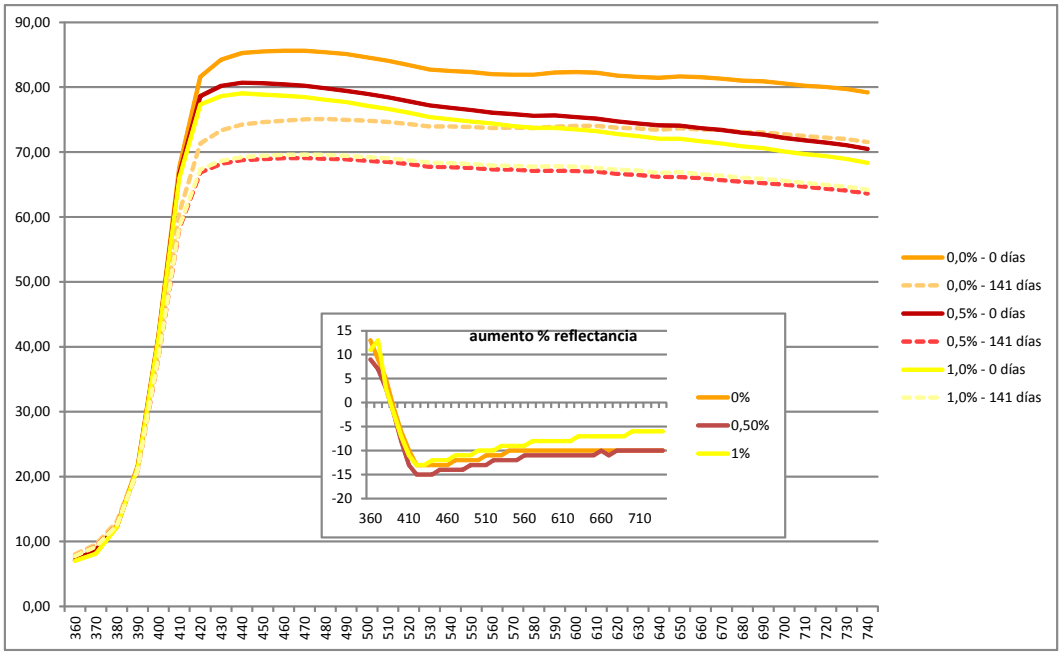


Gráfico 9.31 –Gráfico de reflectancia comparativa de la muestra PPd de 0 a 141 días.

Gráfico de reflectancia espectral - PSa002

Muestra de la tanda 002 sometida a los agentes atmosféricos.

Datos de reflectancia (%) obtenidos por el espectrofotómetro, según la long, de onda (λ).

λ	0% GO-día 0			0% GO-día 369			0,5% GO-día 0			0,5% GO-día 369			1% GO-día 0			1% GO-día 369			0% - GO		0,5%-GO		1% - GO		aumento %rflc.			λ
nm	0256	0257	0258	6405	6406	6407	0259	0260	0261	6408	6409	6410	0262	0263	0264	6411	6412	6413	0	369	0	369	0	369	0% - 0,5% - 1%			nm
360	63,86	63,91	62,48	6,87	6,87	6,81	43,61	46,47	46,86	7,49	7,55	7,54	45,21	45,33	45,19	7,50	7,42	7,47	63,42	6,85	45,65	7,53	45,24	7,46	-89	-84	-84	360
370	64,16	64,21	62,76	7,81	7,81	7,74	43,58	46,40	46,81	8,68	8,71	8,76	45,23	45,33	45,15	8,82	8,70	8,66	63,71	7,79	45,60	8,72	45,24	8,73	-88	-81	-81	370
380	65,53	65,52	63,94	10,17	10,17	10,09	44,10	46,92	47,31	11,66	11,72	11,70	45,66	45,79	45,66	11,92	11,89	11,74	65,00	10,14	46,11	11,69	45,70	11,85	-84	-75	-74	380
390	66,69	66,51	64,90	16,85	16,85	16,83	44,29	47,04	47,49	19,49	19,43	19,30	45,86	45,90	45,78	19,79	19,82	19,92	66,03	16,84	46,27	19,41	45,85	19,84	-74	-58	-57	390
400	67,74	67,57	65,93	31,31	31,31	31,76	44,62	47,35	47,82	34,54	34,13	34,11	46,19	46,24	46,09	35,30	34,68	35,55	67,08	31,46	46,60	34,26	46,17	35,18	-53	-26	-24	400
410	68,50	68,30	66,56	45,25	45,25	46,34	44,81	47,64	48,08	48,29	47,78	47,93	46,41	46,39	46,29	49,68	47,65	49,70	67,79	45,61	46,84	48,00	46,36	49,01	-33	2	6	410
420	69,46	69,23	67,22	49,09	49,09	50,41	45,09	47,92	48,46	52,49	52,05	52,25	46,83	46,83	46,54	53,98	50,85	53,50	68,64	49,53	47,16	52,26	46,73	52,78	-28	11	13	420
430	69,88	69,60	67,81	49,52	49,52	50,79	45,18	48,02	48,43	52,95	52,57	52,81	46,96	46,73	46,59	54,51	51,36	53,86	69,10	49,94	47,21	52,78	46,76	53,24	-28	12	14	430
440	70,83	70,35	68,41	49,99	49,99	51,11	45,32	48,23	48,74	53,56	53,15	53,42	47,11	46,99	46,82	55,08	51,73	54,37	69,86	50,36	47,43	53,38	46,97	53,73	-28	13	14	440
450	71,10	70,79	68,65	50,25	50,25	51,35	45,43	48,34	48,78	53,81	53,29	53,68	47,21	46,98	46,87	55,18	51,85	54,45	70,18	50,62	47,52	53,59	47,02	53,83	-28	13	14	450
460	71,40	71,02	68,97	50,33	50,33	51,40	45,48	48,34	48,83	53,95	53,50	53,73	47,40	47,07	46,82	55,39	51,85	54,46	70,46	50,69	47,55	53,73	47,10	53,90	-28	13	14	460
470	71,70	71,29	69,13	50,46	50,46	51,41	45,52	48,42	48,90	54,00	53,57	53,92	47,44	47,09	46,89	55,34	51,86	54,41	70,71	50,78	47,61	53,83	47,14	53,87	-28	13	14	470
480	71,81	71,38	69,27	50,43	50,43	51,41	45,47	48,40	48,92	54,05	53,62	53,98	47,34	47,08	46,90	55,32	51,70	54,31	70,82	50,76	47,60	53,88	47,11	53,78	-28	13	14	480
490	72,15	71,70	69,56	50,54	50,54	51,44	45,55	48,47	49,01	54,00	53,61	54,06	47,51	47,03	46,92	55,38	51,75	54,24	71,14	50,84	47,68	53,89	47,15	53,79	-29	13	14	490
500	72,40	71,93	69,69	50,61	50,61	51,48	45,60	48,48	49,01	54,11	53,67	54,12	47,62	47,11	46,96	55,36	51,74	54,23	71,34	50,90	47,70	53,97	47,23	53,78	-29	13	14	500
510	72,73	72,24	69,96	50,64	50,64	51,56	45,67	48,63	49,13	54,18	53,76	54,18	47,72	47,25	47,04	55,33	51,63	54,21	71,64	50,95	47,81	54,04	47,34	53,72	-29	13	13	510
520	73,05	72,49	70,20	50,69	50,69	51,56	45,74	48,72	49,24	54,19	53,80	54,28	47,76	47,38	47,11	55,41	51,50	54,11	71,91	50,98	47,90	54,09	47,42	53,67	-29	13	13	520
530	73,19	72,63	70,30	50,62	50,62	51,42	45,71	48,61	49,16	54,07	53,72	54,18	47,75	47,33	47,08	55,27	51,30	53,87	72,04	50,89	47,83	53,99	47,39	53,48	-29	13	13	530
540	73,55	72,99	70,61	50,68	50,68	51,41	45,83	48,69	49,28	54,12	53,74	54,22	47,90	47,29	47,08	55,22	51,32	53,79	72,38	50,92	47,93	54,03	47,42	53,44	-30	13	13	540
550	73,83	73,21	70,79	50,65	50,65	51,38	45,8	48,77	49,34	54,05	53,67	54,22	47,95	47,36	47,09	55,12	51,22	53,67	72,61	50,89	47,97	53,98	47,47	53,34	-30	13	12	550
560	74,00	73,35	70,88	50,60	50,60	51,29	45,81	48,76	49,33	53,95	53,61	54,14	47,95	47,43	47,16	54,99	50,97	53,45	72,74	50,83	47,97	53,90	47,51	53,14	-30	12	12	560
570	74,25	73,64	71,11	50,61	50,61	51,25	45,93	48,86	49,39	54,00	53,64	54,19	48,12	47,47	47,30	54,98	50,91	53,36	73,00	50,82	48,06	53,94	47,63	53,08	-30	12	11	570
580	74,28	73,61	71,09	50,45	50,45	51,12	45,89	48,79	49,39	53,77	53,44	53,96	48,02	47,41	47,16	54,73	50,60	53,14	72,99	50,67	48,02	53,72	47,53	52,82	-31	12	11	580
590	74,55	73,83	71,25	50,37	50,37	51,02	45,99	48,84	49,49	53,71	53,33	53,98	48,16	47,55	47,27	54,64	50,39	52,99	73,21	50,59	48,11	53,67	47,66	52,67	-31	12	11	590
600	74,50	73,76	71,19	50,13	50,13	50,71	45,94	48,79	49,42	53,45	53,11	53,70	48,14	47,52	47,20	54,32	50,03	52,61	73,15	50,32	48,05	53,42	47,62	52,32	-31	11	10	600
610	74,55	73,84	71,25	49,97	49,97	50,60	45,99	48,79	49,41	53,29	52,98	53,59	48,14	47,46	47,17	54,05	49,86	52,31	73,21	50,18	48,06	53,29	47,59	52,07	-31	11	9	610
620	74,54	73,77	71,15	49,72	49,72	50,33	46,03	48,84	49,44	53,01	52,67	53,32	48,14	47,50	47,29	53,78	49,40	51,96	73,15	49,92	48,10	53,00	47,64	51,71	-32	10	9	620
630	74,60	73,89	71,22	49,53	49,53	50,15	46	48,77	49,40	52,81	52,51	53,11	48,23	47,52	47,18	53,53	49,10	51,70	73,24	49,74	48,06	52,81	47,64	51,44	-32	10	8	630
640	74,44	73,66	71,05	49,19	49,19	49,80	45,88	48,65	49,30	52,40	52,10	52,72	48,09	47,36	47,12	53,09	48,62	51,24	73,05	49,39	47,94	52,41	47,52	50,98	-32	9	7	640
650	74,62	73,84	71,22	49,03	49,03	49,68	46	48,83	49,33	52,24	51,94	52,60	48,26	47,48	47,14	52,84	48,38	50,94	73,23	49,25	48,05	52,26	47,63	50,72	-33	9	6	650
660	74,38	73,69	70,98	48,74	48,74	49,31	45,81	48,61	49,23	51,86	51,61	52,24	48,08	47,38	47,11	52,49	48,00	50,58	73,02	48,93	47,88	51,90	47,52	50,36	-33	8	6	660
670	74,46	73,66	71,00	48,47	48,47	49,11	45,8	48,63	49,23	51,63	51,25	51,93	48,06	47,36	47,02	52,08	47,56	50,14	73,04	48,68	47,89	51,60	47,48	49,93	-33	8	5	670
680	74,31	73,57	70,86	48,23	48,23	48,85	45,73	48,55	49,13	51,23	50,99	51,67	48,09	47,28	46,94	51,72	47,18	49,80	72,91	48,44	47,80	51,30	47,44	49,57	-34	7	4	680
690	74,39	73,55	70,86	48,08	48,08	48,65	45,74	48,54	49,17	51,04	50,71	51,39	48,04	47,28	46,92	51,41	46,85	49,50	72,93	48,27	47,82	51,05	47,41	49,25	-34	7	4	690
700	74,23	73,51	70,84	47,81	47,81	48,34	45,77	48,51	49,11	50,72	50,42	51,14	47,98	47,25	46,93	51,13	46,53	49,08	72,86	47,99	47,80	50,76	47,39	48,91	-34	6	3	700
710	74,20	73,44	70,72	47,57	47,57	48,15	45,59	48,43	49,07	50,46	50,16	50,84	47,99	47,23	46,87	50,74	46,19	48,76	72,79	47,76	47,70	50,49	47,36	48,56	-34	6	3	710
720	74,15	73,38	70,66	47,28	47,28	47,86	45,6	48,44	49,06	50,15	49,84	50,56	48,00	47,19	46,84	50,47	45,77	48,42	72,73	47,47	47,70	50,18	47,34	48,22	-35	5	2	720
730	74,14	73,31	70,67	46,95	46,95	47,58	45,48	48,40	48,99	49,81	49,57	50,24	48,03	47,18	46,86	50,03	45,40	47,94	72,71	47,16	47,62	49,87	47,36	47,79	-35	5	1	730
740	73,95	73,08	70,45	46,57	46,57	47,16	45,27	48,21	48,79	49,38	49,11	49,77	47,81	46,99	46,64	49,57	44,87	47,45	72,49	46,77	47,42	49,42	47,15	47,30	-35	4	0	740

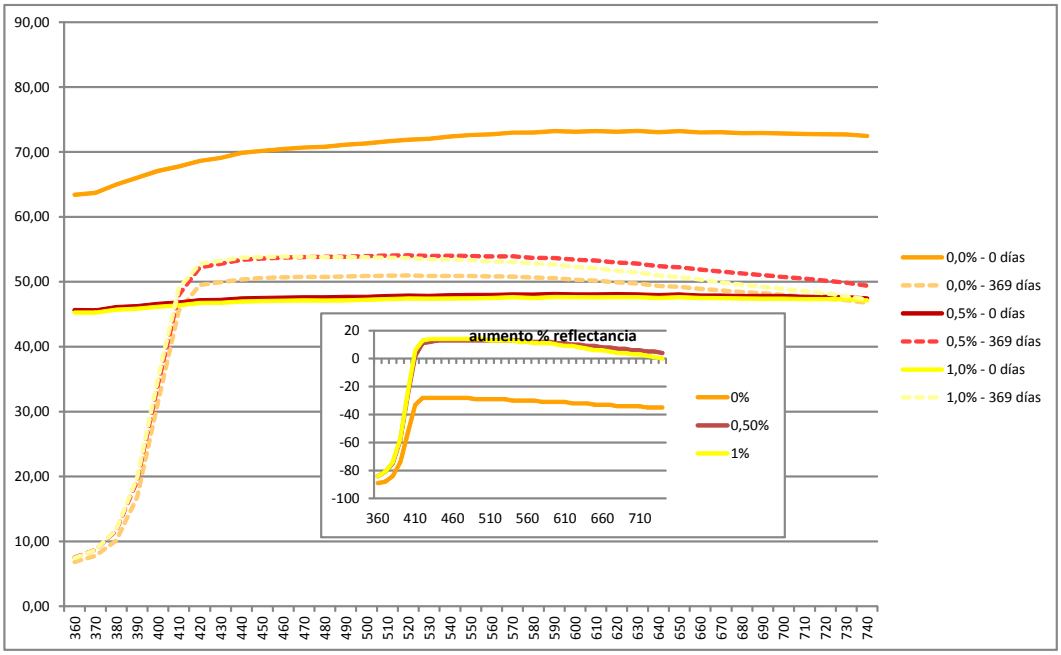


Gráfico 9.32 –Gráfico de reflectancia comparativa de la muestra PSa de 0 a 369 días.

Gráfico de reflectancia espectral - PSd002

Muestra de la tanda 002 sometida a los agentes atmosféricos.

Datos de reflectancia (%) obtenidos por el espectrofotómetro, según la long. de onda (λ).

λ nm	0% rGO-día 0			0% rGO-día 369			0,5% rGO-día 0			0,5% rGO-día 369			1% rGO-día 0			1% rGO-día 369			0% - rGO		0,5%-rGO		1% - rGO		aumento %rflc,			λ nm
	0265	0266	0267	6414	6415	6416	0268	0269	0270	6417	-	-	0271	0272	0273	6420	6421	6422	0	369	0	369	0	369	0% - 0,5% - 1%			
360	7,30	7,35	7,39	9,10	9,23	9,66	8,05	7,98	7,91	9,02	-	-	7,36	7,65	7,52	10,07	10,05	10,03	7,35	9,33	7,98	9,02	7,51	10,05	27	13	34	360
370	8,41	8,40	8,50	10,23	10,33	10,64	9,06	9,01	8,84	10,08	-	-	8,43	8,78	8,65	10,93	11,07	11,01	8,44	10,40	8,97	10,08	8,62	11,00	23	12	28	370
380	11,45	11,41	11,45	13,22	13,29	13,63	12,13	12,05	11,67	13,02	-	-	11,39	11,87	11,69	13,50	14,00	13,94	11,44	13,38	11,95	13,02	11,65	13,81	17	9	19	380
390	20,38	20,63	20,46	21,03	21,35	21,88	21,37	21,26	19,60	20,63	-	-	20,02	20,98	20,77	20,77	21,99	22,05	20,49	21,42	20,74	20,63	20,59	21,60	5	-1	5	390
400	42,10	41,93	41,98	37,40	38,16	39,44	41,86	41,62	35,47	36,29	-	-	40,36	42,05	41,86	36,11	39,13	39,46	42,00	38,33	39,65	36,29	41,42	38,23	-9	-8	-8	400
410	68,98	66,43	67,83	54,02	55,05	58,48	63,91	62,97	50,25	51,56	-	-	64,94	66,96	66,82	53,05	57,97	58,90	67,75	55,85	59,04	51,56	66,24	56,64	-18	-13	-14	410
420	80,65	75,43	78,62	60,28	61,47	66,28	71,32	69,81	53,97	57,03	-	-	75,97	77,59	77,77	60,79	65,77	67,47	78,23	62,68	65,03	57,03	77,11	64,68	-20	-12	-16	420
430	82,05	75,99	79,79	62,17	63,20	68,28	71,66	70,35	53,86	58,70	-	-	77,61	78,83	79,05	62,72	67,72	69,41	79,28	64,55	65,29	58,70	78,50	66,62	-19	-10	-15	430
440	82,52	76,37	80,20	63,90	64,76	69,99	72,01	70,57	54,06	60,46	-	-	78,23	79,49	79,62	64,37	69,27	70,93	79,70	66,22	65,55	60,46	79,11	68,19	-17	-8	-14	440
450	82,63	76,19	80,17	65,11	65,92	71,17	71,91	70,44	53,92	61,77	-	-	78,58	79,52	79,82	65,39	70,39	72,03	79,66	67,40	65,42	61,77	79,31	69,27	-15	-6	-13	450
460	82,55	76,22	80,25	66,16	66,85	72,21	71,83	70,33	53,98	62,75	-	-	78,60	79,65	79,96	66,29	71,18	72,79	79,67	68,41	65,38	62,75	79,40	70,09	-14	-4	-12	460
470	82,68	76,15	80,28	66,87	67,59	72,96	71,80	70,32	53,62	63,49	-	-	78,78	79,72	80,04	66,92	71,91	73,30	79,70	69,14	65,25	63,49	79,51	70,71	-13	-3	-11	470
480	82,59	76,13	80,27	67,65	68,29	73,67	71,75	70,31	53,84	64,31	-	-	78,98	79,90	80,17	67,63	72,50	74,09	79,66	69,87	65,30	64,31	79,68	71,41	-12	-2	-10	480
490	82,71	76,05	80,36	68,49	68,90	74,34	71,67	70,19	53,58	64,92	-	-	79,17	80,01	80,35	68,27	73,11	74,62	79,71	70,58	65,15	64,92	79,84	72,00	-11	0	-10	490
500	82,80	75,95	80,39	69,21	69,64	75,13	71,65	70,12	53,42	65,74	-	-	79,34	80,09	80,45	69,02	73,83	75,28	79,71	71,33	65,06	65,74	79,96	72,71	-11	1	-9	500
510	82,85	76,05	80,41	69,96	70,30	75,91	71,69	70,13	53,43	66,60	-	-	79,53	80,25	80,60	69,91	74,61	75,96	79,77	72,06	65,08	66,60	80,13	73,49	-10	2	-8	510
520	82,93	76,01	80,48	70,74	71,02	76,65	71,70	70,19	53,48	67,41	-	-	79,71	80,47	80,76	70,77	75,29	76,66	79,81	72,80	65,12	67,41	80,31	74,24	-9	4	-8	520
530	82,87	75,77	80,34	71,24	71,48	77,09	71,51	69,92	53,39	67,95	-	-	79,76	80,44	80,76	71,38	75,74	77,09	79,66	73,27	64,94	67,95	80,32	74,74	-8	5	-7	530
540	82,89	75,77	80,46	71,95	72,09	77,73	71,46	69,84	53,33	68,53	-	-	80,01	80,54	80,96	72,08	76,46	77,67	79,71	73,92	64,88	68,53	80,50	75,40	-7	6	-6	540
550	82,97	75,70	80,49	72,59	72,63	78,33	71,42	69,80	53,08	69,12	-	-	80,16	80,58	81,06	72,79	76,96	78,26	79,72	74,52	64,77	69,12	80,60	76,00	-7	7	-6	550
560	82,96	75,64	80,36	73,07	73,02	78,86	71,35	69,68	52,97	69,73	-	-	80,17	80,69	81,09	73,56	77,50	78,72	79,65	74,98	64,67	69,73	80,65	76,59	-6	8	-5	560
570	82,96	75,68	80,45	73,75	73,63	79,36	71,34	69,76	52,98	70,38	-	-	80,40	80,81	81,23	74,40	78,15	79,33	79,70	75,58	64,69	70,38	80,81	77,29	-5	9	-4	570
580	82,82	75,43	80,28	74,01	73,84	79,67	71,16	69,57	52,63	70,72	-	-	80,37	80,68	81,15	74,86	78,47	79,63	79,51	75,84	64,45	70,72	80,73	77,65	-5	10	-4	580
590	82,88	75,42	80,35	74,35	74,17	80,05	71,23	69,61	52,66	71,17	-	-	80,52	80,84	81,26	75,38	78,92	80,08	79,55	76,19	64,50	71,17	80,87	78,13	-4	10	-3	590
600	82,76	75,23	80,19	74,54	74,33	80,14	71,1	69,40	52,69	71,29	-	-	80,52	80,81	81,27	75,65	79,03	80,15	79,39	76,34	64,40	71,29	80,87	78,28	-4	11	-3	600
610	82,72	75,22	80,15	74,84	74,53	80,37	71	69,21	52,51	71,50	-	-	80,64	80,83	81,34	75,92	79,40	80,44	79,36	76,58	64,24	71,50	80,94	78,59	-4	11	-3	610
620	82,64	75,05	80,01	74,85	74,55	80,56	70,9	69,29	52,48	71,62	-	-	80,67	80,81	81,32	76,20	79,42	80,56	79,23	76,65	64,22	71,62	80,93	78,73	-3	12	-3	620
630	82,63	75,01	80,04	75,08	74,74	80,67	70,84	69,12	52,42	71,90	-	-	80,73	80,94	81,43	76,39	79,67	80,79	79,23	76,83	64,13	71,90	81,03	78,95	-3	12	-3	630
640	82,35	74,77	79,75	74,93	74,68	80,61	70,63	68,92	52,03	71,83	-	-	80,64	80,74	81,21	76,34	79,51	80,71	78,96	76,74	63,86	71,83	80,86	78,85	-3	12	-2	640
650	82,56	74,82	79,92	75,15	74,71	80,83	70,64	68,86	52,20	72,02	-	-	80,79	80,87	81,34	76,62	79,78	80,84	79,10	76,90	63,90	72,02	81,00	79,08	-3	13	-2	650
660	82,22	74,48	79,55	75,16	74,83	80,80	70,42	68,70	51,94	72,01	-	-	80,68	80,73	81,28	76,67	79,74	80,97	78,75	76,93	63,69	72,01	80,90	79,13	-2	13	-2	660
670	82,14	74,45	79,57	75,09	74,72	80,81	70,32	68,54	51,74	71,98	-	-	80,68	80,68	81,20	76,72	79,81	80,92	78,72	76,87	63,53	71,98	80,85	79,15	-2	13	-2	670
680	82,03	74,19	79,33	75,13	74,65	80,79	70,16	68,42	51,71	71,98	-	-	80,74	80,66	81,22	76,81	79,75	80,95	78,52	76,86	63,43	71,98	80,87	79,17	-2	13	-2	680
690	81,97	74,16	79,40	75,21	74,85	80,88	70,05	68,25	51,50	71,96	-	-	80,69	80,67	81,19	76,98	79,92	81,08	78,51	76,98	63,27	71,96	80,85	79,33	-2	14	-2	690
700	81,84	73,95	79,19	75,17	74,76	80,87	69,93	68,16	51,36	71,91	-	-	80,64	80,56	81,13	77,00	79,93	81,12	78,33	76,93	63,15	71,91	80,78	79,35	-2	14	-2	700
710	81,70	73,80	79,08	75,24	74,73	80,86	69,8	68,00	51,26	71,87	-	-	80,66	80,52	81,08	77,10	79,92	81,12	78,19	76,94	63,02	71,87	80,75	79,38	-2	14	-2	710
720	81,59	73,70	78,94	75,25	74,73	80,97	69,69	67,89	51,06	72,05	-	-	80,70	80,57	81,04	77,27	80,02	81,30	78,08	76,98	62,88	72,05	80,77	79,53	-1	15	-2	720
730	81,44	73,46	78,84	75,19	74,63	80,88	69,52	67,73	51,02	71,99	-	-	80,67	80,47	81,06	77,30	80,00	81,21	77,91	76,90	62,76	71,99	80,73	79,50	-1	15	-2	730
740	81,21	73,18	78,58	75,02	74,52	80,67	69,23	67,43	50,81	71,78	-	-	80,51	80,25	80,85	77,21	79,82	81,10	77,66	76,74	62,49	71,78	80,54	79,38	-1	15	-1	740

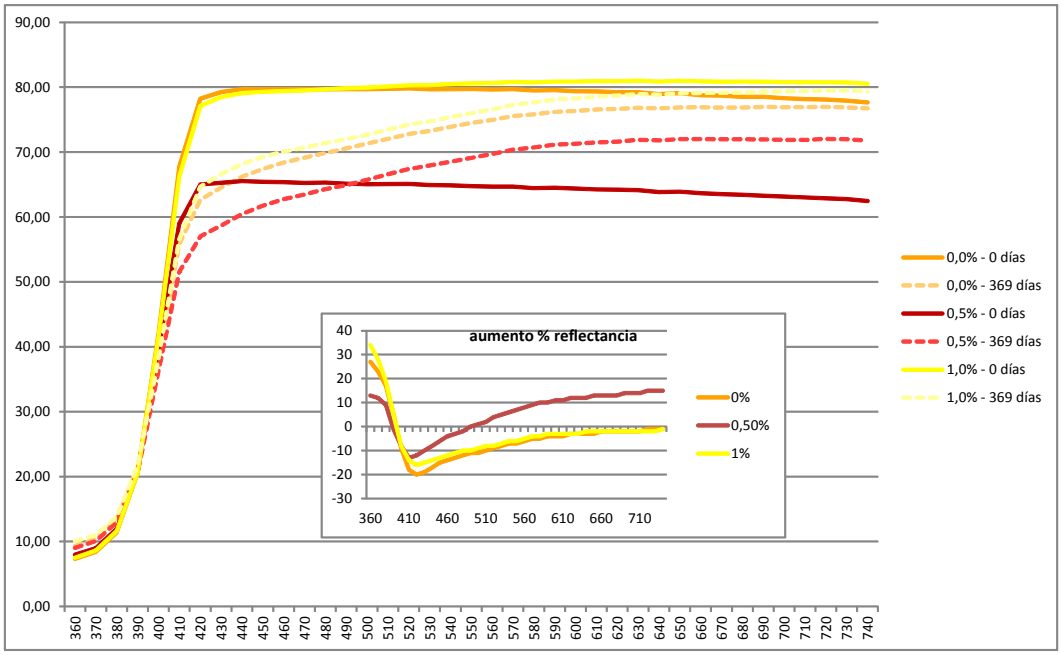


Gráfico 9.33 –Gráfico de reflectancia comparativa de la muestra PSd de 0 a 369 días.

Gráfico de reflectancia espectral - REa002

Muestra de la tanda 002 sometida a los agentes atmosféricos,

Datos de reflectancia (%) obtenidos por el espectrofotómetro, según la long, de onda (λ),

λ	0% GO-día 0			0% GO-día 81			0,5% GO-día 0			0,5% GO-día 81			1% GO-día 0			1% GO-día 81			0% - GO		0,5%-GO		1% - GO		aumento %rflc,			λ
nm	0238	0239	0240	3670	3671	3672	0241	0242	0243	3673	3674	3675	0244	0245	0246	-	3676	3677	0	81	0	81	0	81	0% - 0,5% - 1%			nm
360	7,16	7,49	7,32	8,84	9,14	9,09	7,78	7,69	7,77	9,12	9,29	9,01	7,79	7,64	7,70	-	8,30	7,68	7,32	9,02	7,75	9,14	7,71	7,99	23	18	4	360
370	7,89	8,14	8,11	9,95	10,09	10,10	8,34	8,39	8,45	10,17	10,29	10,05	8,45	8,44	8,41	-	9,31	8,60	8,05	10,05	8,39	10,17	8,43	8,96	25	21	6	370
380	10,30	10,46	10,51	13,01	13,12	13,17	10,67	10,71	10,76	13,27	13,44	13,12	10,78	10,83	10,78	-	12,16	11,24	10,42	13,10	10,71	13,28	10,80	11,70	26	24	8	380
390	17,33	17,63	17,54	21,44	21,64	21,76	17,90	17,84	17,91	21,92	22,01	21,72	17,87	17,86	17,81	-	20,22	18,30	17,50	21,61	17,88	21,88	17,85	19,26	23	22	8	390
400	35,46	35,76	35,65	41,01	40,92	41,05	36,18	36,17	36,05	41,24	41,24	41,19	35,90	35,83	35,59	-	38,95	34,35	35,62	40,99	36,13	41,22	35,77	36,65	15	14	2	400
410	61,78	62,40	62,50	65,08	64,56	65,10	62,47	62,37	62,28	64,32	64,29	64,77	61,65	61,11	60,51	-	61,74	54,03	62,23	64,91	62,37	64,46	61,09	57,89	4	3	-5	410
420	77,64	78,33	78,75	76,20	75,54	76,43	78,42	77,97	78,00	74,64	75,06	75,47	75,62	74,40	73,48	-	71,78	63,56	78,24	76,06	78,13	75,06	74,50	67,67	-3	-4	-9	420
430	80,57	81,07	81,88	77,93	77,38	78,54	81,31	80,72	80,56	76,56	76,95	77,09	77,54	75,84	74,77	-	72,63	65,12	81,17	77,95	80,86	76,87	76,05	68,88	-4	-5	-9	430
440	81,35	81,76	82,54	78,76	78,37	79,51	82,08	81,34	81,18	77,49	77,91	77,92	77,71	75,93	74,98	-	73,01	65,28	81,88	78,88	81,53	77,77	76,21	69,15	-4	-5	-9	440
450	81,26	81,73	82,53	79,00	78,85	80,04	81,99	81,25	81,09	77,97	78,42	78,29	77,53	75,54	74,51	-	72,89	65,40	81,84	79,30	81,44	78,23	75,86	69,15	-3	-4	-9	450
460	81,32	81,67	82,58	79,34	79,25	80,56	82,06	81,18	80,99	78,46	78,92	78,61	77,26	75,33	74,43	-	73,04	65,44	81,86	79,72	81,41	78,66	75,67	69,24	-3	-3	-8	460
470	81,29	81,63	82,53	79,68	79,72	81,26	82,05	81,17	80,93	78,98	79,40	79,04	77,02	75,05	74,08	-	72,90	65,86	81,82	80,22	81,38	79,14	75,38	69,38	-2	-3	-8	470
480	81,32	81,57	82,71	80,10	80,21	81,88	82,02	81,02	80,87	79,47	80,05	79,41	76,79	74,76	73,79	-	72,96	65,53	81,87	80,73	81,30	79,64	75,11	69,25	-1	-2	-8	480
490	81,53	81,66	82,72	80,49	80,63	82,60	82,08	81,04	80,88	79,96	80,59	79,76	76,69	74,55	73,59	-	72,99	66,35	81,97	81,24	81,33	80,10	74,94	69,67	-1	-2	-7	490
500	81,43	81,57	82,63	80,81	81,14	83,26	82,04	80,99	80,78	80,57	81,19	80,16	76,47	74,30	73,25	-	72,84	66,24	81,88	81,74	81,27	80,64	74,67	69,54	0	-1	-7	500
510	81,38	81,43	82,68	81,15	81,64	83,89	82,09	80,92	80,73	81,07	81,84	80,54	76,27	73,98	73,07	-	72,85	65,95	81,83	82,23	81,25	81,15	74,44	69,40	0	0	-7	510
520	81,27	81,41	82,73	81,38	81,90	84,53	82,08	80,88	80,70	81,48	82,19	80,81	76,05	73,74	72,87	-	72,74	65,61	81,80	82,60	81,22	81,49	74,22	69,18	1	0	-7	520
530	81,19	81,18	82,52	81,41	82,11	84,75	81,91	80,65	80,45	81,65	82,44	80,88	75,75	73,44	72,53	-	72,64	65,64	81,63	82,76	81,00	81,66	73,91	69,14	1	1	-6	530
540	81,36	81,07	82,45	81,55	82,33	85,04	82,04	80,71	80,47	81,89	82,83	81,01	75,64	73,26	72,26	-	72,72	66,13	81,63	82,97	81,07	81,91	73,72	69,43	2	1	-6	540
550	81,23	80,98	82,38	81,71	82,50	85,34	81,99	80,70	80,38	82,08	83,06	81,14	75,43	72,95	71,93	-	72,57	66,30	81,53	83,18	81,02	82,09	73,44	69,44	2	1	-5	550
560	81,00	80,75	82,25	81,65	82,57	85,53	81,84	80,46	80,24	82,20	83,17	81,14	75,12	72,59	71,65	-	72,29	65,82	81,33	83,25	80,85	82,17	73,12	69,06	2	2	-6	560
570	81,02	80,69	82,20	81,72	82,67	85,76	81,9	80,49	80,17	82,40	83,43	81,21	74,91	72,44	71,47	-	72,23	65,83	81,30	83,38	80,85	82,35	72,94	69,03	3	2	-5	570
580	80,77	80,37	81,92	81,69	82,63	85,81	81,64	80,16	79,89	82,36	83,44	81,14	74,58	71,99	71,03	-	71,94	65,78	81,02	83,38	80,56	82,31	72,53	68,86	3	2	-5	580
590	80,65	80,28	81,85	81,68	82,70	85,98	81,66	80,14	79,84	82,46	83,54	81,16	74,43	71,80	70,84	-	71,75	65,46	80,93	83,45	80,55	82,39	72,36	68,61	3	2	-5	590
600	80,41	80,06	81,61	81,49	82,67	85,92	81,51	79,93	79,65	82,38	83,50	81,01	74,11	71,43	70,49	-	71,54	65,09	80,69	83,36	80,36	82,30	72,01	68,32	3	2	-5	600
610	80,39	79,82	81,46	81,56	82,71	86,07	81,39	79,78	79,48	82,49	83,63	80,99	73,84	71,20	70,22	-	71,49	65,26	80,56	83,45	80,22	82,37	71,75	68,38	4	3	-5	610
620	80,09	79,56	81,27	81,32	82,60	85,99	81,22	79,60	79,29	82,42	83,52	80,92	73,57	70,85	69,90	-	71,13	64,83	80,31	83,30	80,04	82,29	71,44	67,98	4	3	-5	620
630	80,07	79,47	81,08	81,28	82,50	86,09	81,17	79,51	79,19	82,43	83,60	80,84	73,36	70,59	69,66	-	70,98	64,65	80,21	83,29	79,96	82,29	71,20	67,82	4	3	-5	630
640	79,63	79,04	80,82	81,02	82,32	85,88	80,88	79,24	78,83	82,22	83,44	80,58	72,86	70,08	69,11	-	70,53	64,37	79,83	83,07	79,65	82,08	70,68	67,45	4	3	-5	640
650	79,65	78,90	80,71	81,01	82,38	86,06	80,91	79,05	78,79	82,28	83,60	80,56	72,72	70,03	69,03	-	70,49	64,20	79,75	83,15	79,58	82,15	70,59	67,35	4	3	-5	650
660	79,26	78,58	80,29	80,67	82,12	85,84	80,48	78,80	78,37	82,07	83,26	80,27	72,30	69,39	68,52	-	70,04	63,93	79,38	82,88	79,22	81,87	70,07	66,99	4	3	-4	660
670	79,05	78,35	80,09	80,60	81,95	85,82	80,49	78,61	78,22	82,04	83,31	80,19	71,98	69,16	68,24	-	69,75	63,71	79,16	82,79	79,11	81,85	69,79	66,73	5	3	-4	670
680	78,78	77,99	79,82	80,29	81,74	85,73	80,12	78,35	77,94	81,79	83,08	79,94	71,67	68,77	67,81	-	69,40	63,32	78,86	82,59	78,80	81,60	69,42	66,36	5	4	-4	680
690	78,64	77,79	79,66	80,29	81,71	85,69	80,01	78,14	77,73	81,79	83,11	79,83	71,35	68,48	67,52	-	69,31	63,34	78,70	82,56	78,63	81,58	69,12	66,33	5	4	-4	690
700	78,39	77,47	79,33	80,00	81,58	85,56	79,8	77,87	77,42	81,59	82,93	79,61	71,06	68,04	67,12	-	68,91	63,01	78,40	82,38	78,36	81,38	68,74	65,96	5	4	-4	700
710	78,07	77,14	79,05	79,84	81,41	85,48	79,55	77,65	77,21	81,51	82,89	79,49	70,66	67,73	66,79	-	68,70	62,77	78,09	82,24	78,14	81,30	68,39	65,74	5	4	-4	710
720	77,83	76,95	78,84	79,73	81,30	85,43	79,4	77,48	76,98	81,39	82,81	79,31	70,36	67,37	66,48	-	68,29	62,49	77,87	82,15	77,95	81,17	68,07	65,39	5	4	-4	720
730	77,61	76,56	78,57	79,43	80,96	85,24	79,19	77,22	76,76	81,24	82,64	79,12	70,03	67,02	66,17	-	67,99	62,11	77,58	81,88	77,72	81,00	67,74	65,05	6	4	-4	730
740	77,21	76,13	78,12	79,09	80,68	84,95	78,81	76,80	76,32	80,98	82,32	78,80	69,53	66,55	65,67	-	67,62	61,71	77,15	81,57	77,31	80,70	67,25	64,67	6	4	-4	740

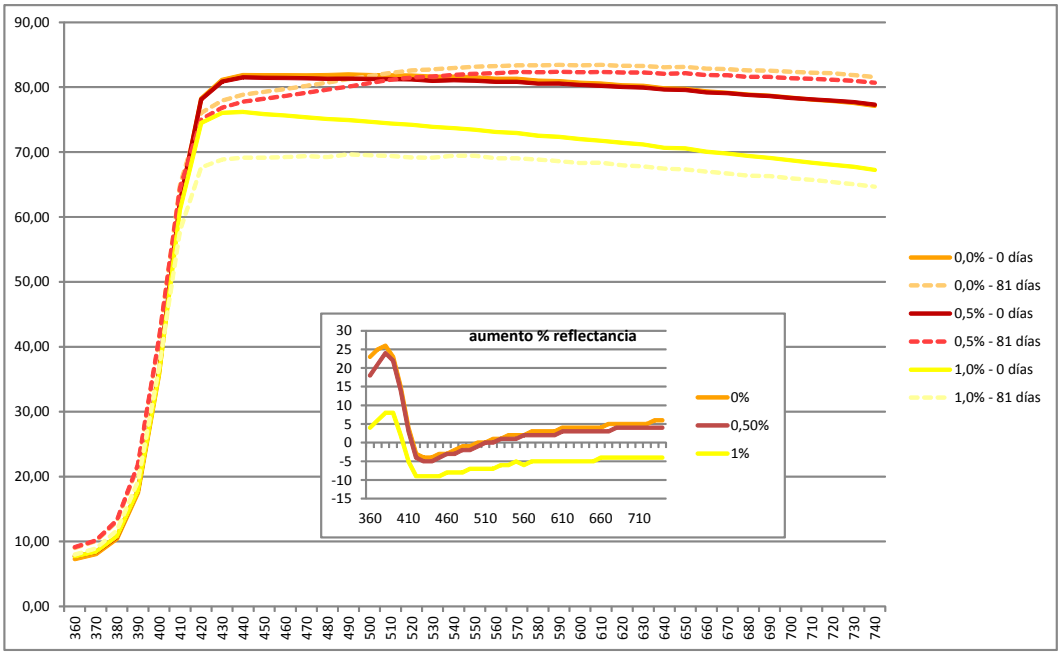


Gráfico 9.34 –Gráfico de reflectancia comparativa de la muestra REa de 0 a 81 días.

Gráfico de reflectancia espectral - REd002

Muestra de la tanda 002 sometida a los agentes atmosféricos,

Datos de reflectancia (%) obtenidos por el espectrofotómetro, según la long, de onda (λ),

λ nm	0% rGO-día 0			0% rGO-día 369			0,5% rGO-día 0			0,5% rGO-día 369			1% rGO-día 0			1% rGO-día 369			0% - rGO		0,5%-rGO		1% - rGO		aumento %rflc,			λ nm
	0247	0248	0249	6423	6424	6425	0250	0251	0252	6426	6427	6428	0253	0254	0255	6429	6430	6431	0	369	0	369	0	369	0% - 0,5% - 1%			
360	0,23	7,48	7,51	6,99	7,05	6,73	6,99	7,08	7,08	7,36	7,87	7,44	7,17	6,93	7,04	7,61	7,74	7,62	5,07	6,92	7,05	7,56	7,05	7,66	36	7	9	360
370	1,03	8,24	8,28	7,97	8,14	7,74	8,01	8,07	8,11	8,63	9,04	8,62	7,17	8,17	8,20	8,79	8,87	8,81	5,85	7,95	8,06	8,76	7,85	8,82	36	9	12	370
380	2,96	10,19	10,29	10,92	11,13	10,74	10,52	10,48	10,59	11,99	12,40	11,82	10,83	10,91	10,92	12,09	12,16	12,08	7,81	10,93	10,53	12,07	10,89	12,11	40	15	11	380
390	9,54	16,85	17,08	18,24	18,43	17,93	17,64	17,65	17,76	20,42	21,31	20,36	18,44	18,44	18,42	20,72	21,13	21,06	14,49	18,20	17,68	20,70	18,43	20,97	26	17	14	390
400	27,10	33,85	33,19	31,24	31,24	30,32	35,55	35,82	35,72	37,59	38,42	37,57	36,81	36,86	36,63	37,85	38,83	39,05	31,38	30,93	35,70	37,86	36,77	38,58	-1	6	5	400
410	51,42	54,13	50,08	43,26	42,29	40,18	61,79	61,30	60,68	54,21	55,00	54,73	61,74	61,38	60,79	54,66	56,35	56,74	51,88	41,91	61,26	54,65	61,30	55,92	-19	-11	-9	410
420	61,82	60,81	54,44	48,61	46,80	43,49	75,33	73,49	71,72	60,86	61,61	61,30	73,81	73,26	72,27	60,89	62,74	63,29	59,02	46,30	73,51	61,26	73,11	62,31	-22	-17	-15	420
430	62,54	60,72	54,35	51,30	48,80	44,78	76,88	74,57	72,38	62,65	63,28	63,05	75,17	74,48	73,07	62,64	64,35	64,56	59,20	48,29	74,61	62,99	74,24	63,85	-18	-16	-14	430
440	62,59	60,71	54,07	53,54	50,57	45,94	76,91	74,41	72,13	64,28	64,73	64,29	75,23	74,33	72,98	64,09	65,56	65,74	59,12	50,02	74,48	64,43	74,18	65,13	-15	-13	-12	440
450	62,36	60,26	53,71	55,38	51,91	46,71	76,57	74,02	71,70	65,34	65,59	65,08	74,83	74,00	72,55	65,08	66,30	66,37	58,78	51,33	74,10	65,34	73,79	65,92	-13	-12	-11	450
460	62,16	59,98	53,39	56,73	52,78	47,23	76,19	73,61	71,23	66,13	66,24	65,62	74,55	73,69	72,09	65,77	66,82	66,73	58,51	52,25	73,68	66,00	73,44	66,44	-11	-10	-10	460
470	62,14	59,75	53,17	57,98	53,45	47,62	76,04	73,31	70,95	66,83	66,65	65,97	74,50	73,51	71,87	66,25	67,23	66,96	58,35	52,99	73,43	66,48	73,29	66,81	-9	-9	-9	470
480	61,95	59,47	52,83	58,90	54,09	47,93	75,68	72,94	70,47	67,29	67,03	66,28	74,11	73,16	71,51	66,75	67,52	67,30	58,08	53,64	73,03	66,87	72,93	67,19	-8	-8	-8	480
490	61,84	59,18	52,56	59,76	54,61	48,23	75,46	72,64	70,08	67,69	67,20	66,57	73,93	72,93	71,18	67,27	67,79	67,40	57,86	54,20	72,73	67,15	72,68	67,49	-6	-8	-7	490
500	61,75	58,94	52,36	60,54	55,04	48,49	75,25	72,27	69,70	68,10	67,45	66,77	73,75	72,69	70,87	67,66	68,01	67,47	57,68	54,69	72,41	67,44	72,44	67,71	-5	-7	-7	500
510	61,61	58,75	52,13	61,35	55,46	48,69	75,08	72,01	69,40	68,52	67,74	66,97	73,53	72,46	70,63	68,04	68,21	67,64	57,50	55,17	72,16	67,74	72,21	67,96	-4	-6	-6	510
520	61,52	58,43	51,82	61,92	55,82	48,82	74,78	71,67	69,07	68,86	67,88	67,15	73,34	72,16	70,28	68,38	68,40	67,76	57,26	55,52	71,84	67,96	71,93	68,18	-3	-5	-5	520
530	61,19	58,09	51,47	62,34	55,92	48,79	74,47	71,33	68,62	68,97	67,91	67,09	73,04	71,85	69,88	68,45	68,33	67,59	56,92	55,68	71,47	67,99	71,59	68,12	-2	-5	-5	530
540	61,02	57,88	51,22	62,93	56,21	48,82	74,26	71,04	68,32	69,20	68,02	67,15	72,90	71,63	69,62	68,77	68,41	67,57	56,71	55,99	71,21	68,12	71,38	68,25	-1	-4	-4	540
550	60,87	57,56	50,93	63,38	56,32	48,85	74,02	70,70	67,93	69,43	67,99	67,20	72,69	71,42	69,35	69,00	68,49	67,53	56,45	56,18	70,88	68,21	71,15	68,34	0	-4	-4	550
560	60,69	57,29	50,63	63,68	56,37	48,79	73,73	70,32	67,54	69,56	67,95	67,17	72,69	71,16	69,02	69,09	68,45	67,43	56,20	56,28	70,53	68,23	70,96	68,32	0	-3	-4	560
570	60,49	57,05	50,39	64,03	56,55	48,82	73,49	70,06	67,20	69,70	68,05	67,20	72,22	70,92	68,77	69,32	68,49	67,41	55,98	56,47	70,25	68,32	70,64	68,41	1	-3	-3	570
580	60,23	56,66	50,01	64,18	56,47	48,66	73,15	69,70	66,72	69,60	67,85	67,08	71,86	70,56	68,35	69,27	68,36	67,14	55,63	56,44	69,86	68,18	70,26	68,26	1	-2	-3	580
590	60,02	56,43	49,76	64,39	56,41	48,54	72,94	69,35	66,44	69,69	67,81	67,01	71,75	70,29	68,10	69,35	68,22	67,03	55,40	56,45	69,58	68,17	70,05	68,20	2	-2	-3	590
600	59,73	56,04	49,41	64,31	56,27	48,31	72,51	68,96	66,01	69,46	67,52	66,68	71,41	69,98	67,69	69,17	67,94	66,69	55,06	56,30	69,16	67,89	69,69	67,93	2	-2	-3	600
610	59,48	55,78	49,09	64,36	56,26	48,19	72,27	68,69	65,65	69,38	67,32	66,55	71,11	69,67	67,37	69,13	67,85	66,52	54,78	56,27	68,87	67,75	69,38	67,83	3	-2	-2	610
620	59,18	55,40	48,75	64,25	56,01	47,92	71,9	68,23	65,20	69,22	67,11	66,17	70,82	69,37	66,99	68,96	67,60	66,21	54,44	56,06	68,44	67,50	69,06	67,59	3	-1	-2	620
630	59,06	55,22	48,49	64,28	55,88	47,78	71,63	67,93	64,94	69,07	66,90	66,04	70,59	69,10	66,71	68,90	67,41	65,97	54,26	55,98	68,17	67,34	68,80	67,43	3	-1	-2	630
640	58,72	54,87	48,18	64,01	55,53	47,40	71,24	67,51	64,47	68,72	66,47	65,64	70,29	68,77	66,31	68,51	66,93	65,52	53,92	55,65	67,74	66,94	68,46	66,99	3	-1	-2	640
650	58,51	54,54	47,92	63,92	55,41	47,28	70,93	67,23	64,16	68,63	66,33	65,42	70,03	68,42	66,03	68,53	66,84	65,34	53,66	55,54	67,44	66,79	68,16	66,90	4	-1	-2	650
660	58,12	54,19	47,52	63,78	55,21	47,05	70,5	66,72	63,63	68,31	65,90	65,05	69,60	68,03	65,59	68,17	66,41	65,00	53,28	55,35	66,95	66,42	67,74	66,53	4	-1	-2	660
670	57,93	54,00	47,29	63,59	54,89	46,77	70,24	66,43	63,26	67,92	65,62	64,68	69,41	67,71	65,20	67,98	66,11	64,59	53,07	55,08	66,64	66,07	67,44	66,23	4	-1	-2	670
680	57,57	53,59	46,97	63,33	54,69	46,54	69,82	65,95	62,82	67,72	65,27	64,39	69,03	67,34	64,85	67,70	65,76	64,26	52,71	54,85	66,20	65,79	67,07	65,91	4	-1	-2	680
690	57,33	53,34	46,78	63,19	54,48	46,32	69,54	65,62	62,41	67,50	64,98	64,10	68,74	67,04	64,49	67,55	65,51	63,95	52,48	54,66	65,86	65,53	66,76	65,67	4	-1	-2	690
700	56,97	52,95	46,30	63,00	54,27	46,15	69,07	65,09	61,94	67,15	64,66	63,79	68,29	66,58	63,97	67,31	65,17	63,61	52,07	54,47	65,37	65,20	66,28	65,36	5	0	-1	700
710	56,59	52,61	46,00	62,77	53,98	45,89	68,67	64,72	61,54	66,90	64,29	63,45	67,98	66,24	63,67	67,01	64,89	63,26	51,73	54,21	64,98	64,88	65,96	65,05	5	0	-1	710
720	56,40	52,31	45,70	62,64	53,75	45,64	68,41	64,36	61,22	66,70	64,10	63,14	67,72	66,00	63,33	66,86	64,64	62,99	51,47	54,01	64,66	64,65	65,68	64,83	5	0	-1	720
730	56,08	52,02	45,39	62,32	53,50	45,27	67,98	63,95	60,79	66,41	63,65	62,82	67,43	65,59	62,91	66,60	64,21	62,54	51,16	53,70	64,24	64,29	65,31	64,45	5	0	-1	730
740	55,59	51,57	44,97	61,89	53,03	44,83	67,5	63,45	60,24	65,87	63,14	62,28	66,97	65,10	62,46	66,14	63,73	62,07	50,71	53,25	63,73	63,76	64,84	63,98	5	0	-1	740

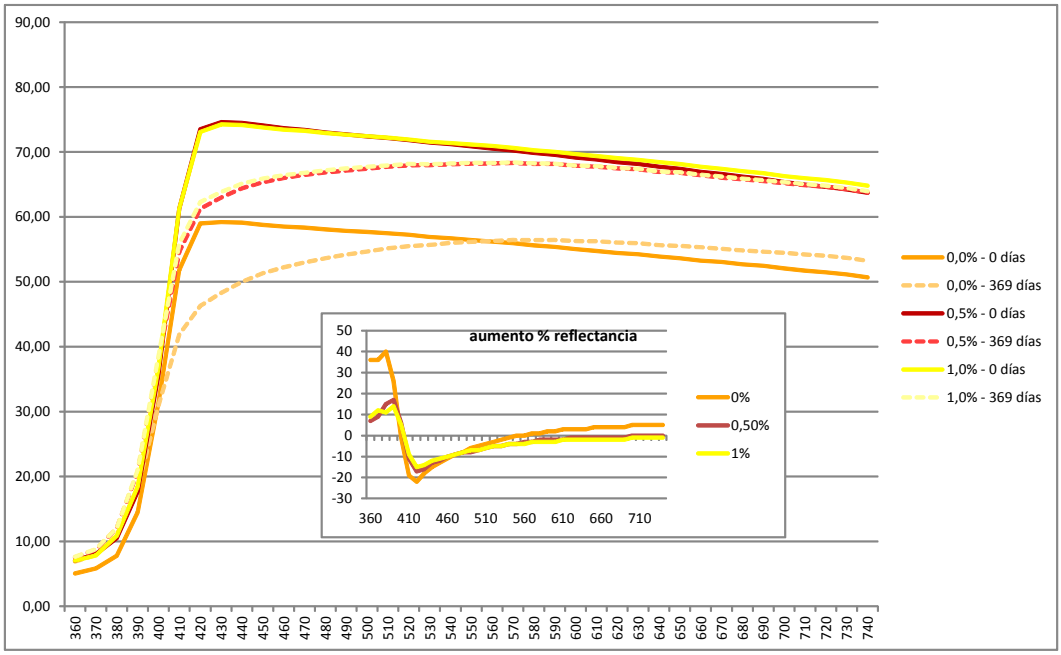


Gráfico 9.35 –Gráfico de reflectancia comparativa de la muestra REd de 0 a 369 días.

9.2.1 Análisis e interpretación de los resultados de la reflectancia espectral de las

muestras sometidas a los agentes atmosféricos

El examen del comportamiento espectral indica un rápido crecimiento de la reflectancia para longitudes de onda bajas, hasta unos 450 nm, a partir del cual va decreciendo paulatinamente con el aumento de la longitud de onda, siendo este el gráfico característico del rutilo.

Se observa como la muestra patrón, en el momento inicial, presenta una mayor reflectancia, mientras que las muestras con un dopado de grafeno absorben en mayor medida la radiación electromagnética. Y como con el paso del tiempo la reflectancia se va reduciendo de distinta manera según el tipo de muestra (efecto hipercrómico).

Cada muestra presenta unos valores de reflectancia que están ligados a la naturaleza de los pigmentos presentes en su composición (tipo, tamaño, forma del pigmento, índice de refracción), por lo que su análisis determinará los cambios sufridos, tanto con el dopado como con el paso del tiempo de exposición.

El análisis específico de cada gráfico se realiza a continuación.

9.2.1.1 Pintura acrílica al agua

La muestra Paa presenta unos valores iniciales de reflectancia similares para las tres composiciones (Paa0%, Paa0,5% y Paa1%), sin embargo tras 369 días de exposición se observa como las muestras con contenido de GO ofrecen una mayor reflectancia que la muestra sin reforzar.

Durante la exposición, los agentes atmosféricos dañan la lámina superficial de la pintura, degradando el aglutinante, lo que implica la pérdida del poder ligante de los distintos elementos de la pintura, entre ellos, los pigmentos.

Al debilitarse este poder ligante, las cargas y los pigmentos se quedan sin enlaces en la lámina superficial, por lo que se desprenden, lo que conlleva que la luz emitida no se refleje igual que si en esa superficie hubiese un mayor porcentaje de pigmentos. Traduciéndose, en que una mayor reflectancia de las muestras dopadas tras el ensayo de envejecimiento natural, indica una mayor proporción pigmento/aglutinante. Se comprueba en el gráfico 9.27, como el recorrido de degradación ha sido menor en las muestras reforzadas.

9.2.1.2 Pintura alquídica con disolvente

La muestra PAd, por el contrario, ofrece un mejor comportamiento a la reflectancia cuando no posee rGO.

Los gráficos de luminosidad colorimétrica nos daban referencias de lo que iba a ser su comportamiento (*gráficos 9.22 y 9.24*).

-6,88% para un 0,5% de rGO en peso y un -6,04% para un 1% de rGO en peso

Por lo que se traduce en una pérdida de pigmentación superficial, aunque se mantiene en unos niveles de estabilidad dentro del amarilleamiento.

Esto es debido a que los aglomerados laminares de rGO han favorecido la pérdida de pigmentos, probablemente por el lavado superficial con las lluvias.

9.2.1.3 Pintura a la cal al agua

El caso de la muestra PCa, es un caso más complejo, puesto que inicialmente presenta la diferencia de reflectancia de la muestra sin reforzar en mejores niveles que las muestras reforzadas.

De las tres muestras estudiadas, la que tiene un contenido de un 1% de GO en peso presenta una mayor estabilidad a la reflectancia tras 111 días de exposición, por tener menor variación con respecto a los datos iniciales. De hecho en el gráfico interior del aumento en porcentaje de reflectancia se observa comparativamente su mejor comportamiento, para longitudes de onda hasta los 610 nm.

El que la muestra se desprendiese tras sólo 111 días de exposición, no facilita el obtener mayor información sobre su comportamiento.

9.2.1.4 Pintura de poliuretano al agua y con disolvente

Tanto la pintura PPa como su homóloga la pintura PPd, presentan valores negativos, por lo que su comportamiento superficial se ha visto degradado durante el tiempo que ha durado su exposición, tras 66 y 141 días respectivamente. Si bien, como en el caso de la pintura PCa, la pintura PPd1% presenta unos valores comparativos con respecto a la muestra sin dopar algo mejores.

9.2.1.5 Pintura de silicato al agua y con disolvente

La muestra de pintura PSa presenta un comportamiento superficial mucho mejor que la muestra sin reforzar, tanto en valores absolutos como relativos.

Su gráfica presenta valores muy altos para longitudes de onda bajos en las muestras iniciales, debido a una menor absorción a la luz en el rango del UV-cercano.

La pintura PSd presenta también mejores comportamientos con respecto a la muestra sin dopar, pero de forma más moderada.

9.2.1.6 Resina epoxi al agua y con disolvente

La REa presenta valores peores con mayor porcentaje de GO, siendo el comportamiento de la muestra con refuerzo del 0,5% prácticamente igual que la muestra sin reforzar, para sólo 81 días de exposición.

La pintura REd es la única donde se da que las muestras reforzadas partan de niveles más altos de reflectancia que la muestra sin reforzar. Mientras que en el resto de muestras el dopante de grafeno absorbía la luz y por tanto tenía porcentajes más bajos de reflectancia, para esta muestra el refuerzo mejora la dispersión de los pigmentos existentes en la pintura, aumentando con ello la reflectancia inicial.

El comportamiento de las tres muestras, tras 369 días de exposición, es muy similar, no destacándose degradaciones superficiales significativas de unas con respecto a otras.

NOTA.- Las reflectancias espectrales de las muestras sometidas a la cámara de luz ultravioleta aumentaron significativamente sus valores para las muestras reforzadas con un 1% de dopante, excepto para la muestra REd. Los valores obtenidos para las muestras sometidas a la cámara de ciclos higrotérmicos no ofrecieron grandes cambios. Ambos resultados están recogidos en el capitulo 14 Anexo.

9.3 BRILLO

Mientras la reflectancia determina el porcentaje de luz reflejada con respecto a la irradiación emitida, independientemente de la percepción del observador, el brillo es un atributo característico de la percepción visual que se determina mediante un valor (en UB, unidades de brillo) de la luz reflejada relativa a un estándar de referencia, mediante un haz de luz dirigido de intensidad constante, con un ángulo fijo, sobre la superficie a comprobar y controlando posteriormente la cantidad de luz reflejada en el mismo ángulo.

Los resultados obtenidos para la medición del brillo de las muestras[186] se agrupan por tipos de pintura y porcentajes de dopado, expuestas a la exposición a los agentes atmosféricos[187]. Los datos se han determinado en condiciones de laboratorio.

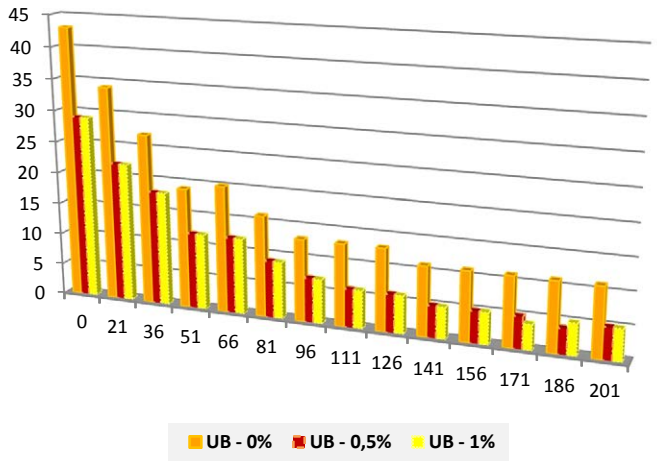
Pintura acrílica al agua **Tanda 002**

Exposición al ambiente exterior **Gráficos**

Muestra de Paa de la tanda 002 sometida a los agentes atmosféricos.

Brillo	0	21	36	51	66	81	96	111	126	141	156	171	186	201	días
UB - 0%	43	34	27	19	20	16	13	13	13	11	11	11	11	11	0,00% GO
UB - 0,5%	29	22	18	12	12	9	7	6	6	5	5	5	4	5	0,50% GO
UB - 1%	29	22	18	12	12	9	7	6	6	5	5	4	5	5	1,00% GO

gráfico Paa002-AmbExt



[186] Los resultados obtenidos son los valores medios de las distintas muestras, desechándose los datos con un valor mayor o menor de 5 UB del valor medio.

[187] Las gráficas de las muestras expuestas a los ensayos de envejecimiento acelerado, se recogen en el capítulo 14 de la tesis.

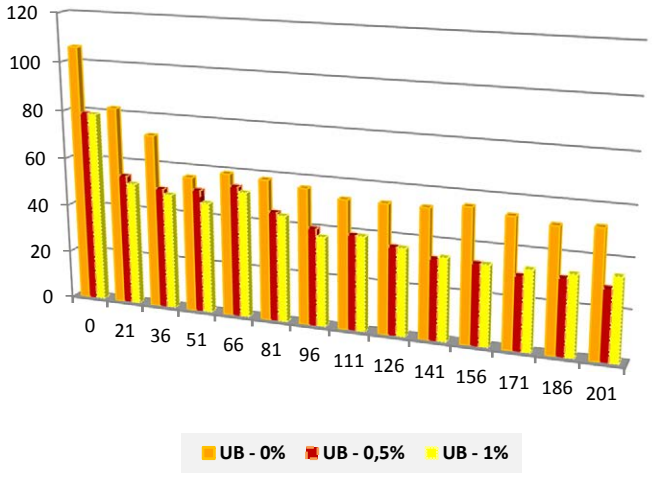
Pintura Alquídica con disolvente — Tanda 002

Exposición al ambiente exterior — Gráficos

Muestra de PAd de la tanda 002 sometida a los agentes atmosféricos.

Brillo	0	21	36	51	66	81	96	111	126	141	156	171	186	201	días
UB - 0%	106	82	72	56	59	58	56	53	53	53	55	53	51	52	0,00% rGO
UB - 0,5%	79	54	50	51	54	45	40	39	36	33	33	30	31	29	0,50% rGO
UB - 1%	79	51	48	46	52	44	37	39	36	34	33	33	33	34	1,00% rGO

gráfico PAd002-AmbExt



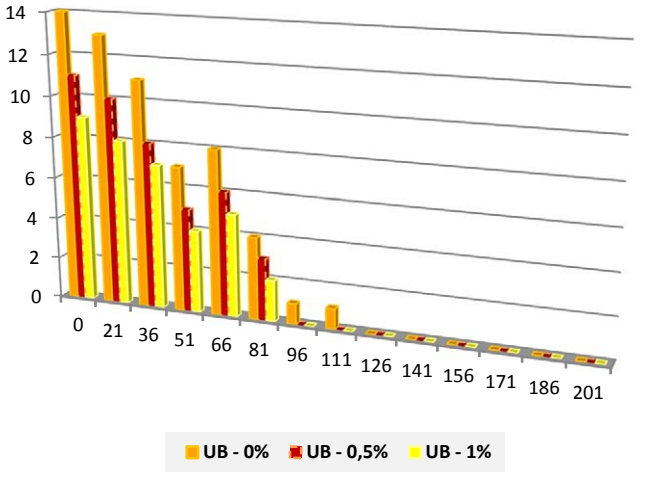
Pintura a la Cal al agua — Tanda 002

Exposición al ambiente exterior — Gráficos

Muestra de PCa de la tanda 002 sometida a los agentes atmosféricos.

Brillo	0	21	36	51	66	81	96	111	126	141	156	171	186	201	días
UB - 0%	14	13	11	7	8	4	1	1	-	-	-	-	-	-	0,00% GO
UB - 0,5%	11	10	8	5	6	3	0	0	0	-	-	-	-	-	0,50% GO
UB - 1%	9	8	7	4	5	2	0	0	0	0	-	-	-	-	1,00% GO

gráfico PCa002-AmbExt



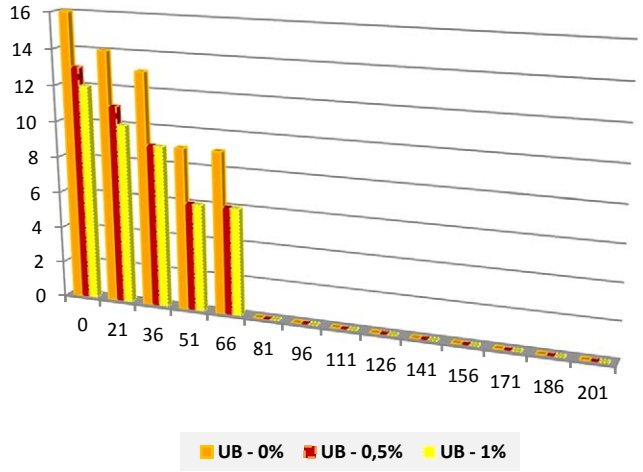
Pintura de Poliuretano al agua — Tanda 002

Exposición al ambiente exterior — Gráficos

Muestra de PPa de la tanda 002 sometida a los agentes atmosféricos.

Brillo	0	21	36	51	66	81	96	111	126	141	156	171	186	201	días
UB - 0%	16	14	13	9	9	-	-	-	-	-	-	-	-	-	0,00% GO
UB - 0,5%	13	11	9	6	6	0	0	-	-	-	-	-	-	-	0,50% GO
UB - 1%	12	10	9	6	6	0	0	0	-	-	-	-	-	-	1,00% GO

gráfico PPa002-AmbExt



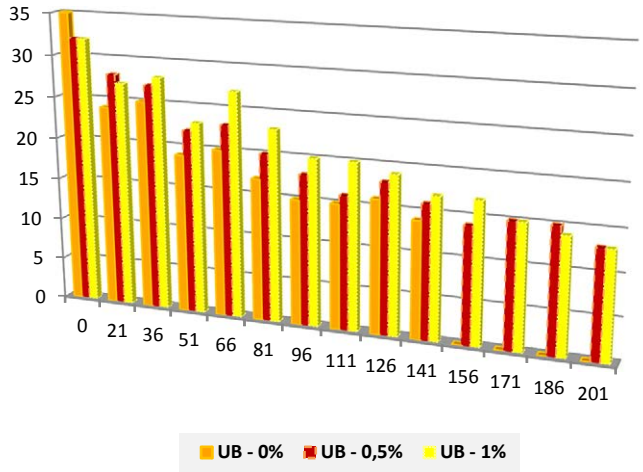
Pintura de Poliuretano con disolvente — Tanda 002

Exposición al ambiente exterior — Gráficos

Muestra de PPd de la tanda 002 sometida a los agentes atmosféricos.

Brillo	0	21	36	51	66	81	96	111	126	141	156	171	186	201	días
UB - 0%	35	24	25	19	20	17	15	15	16	14	-	-	-	-	0,00% rGO
UB - 0,5%	32	28	27	22	23	20	18	16	18	16	14	15	15	13	0,50% rGO
UB - 1%	32	27	28	23	27	23	20	20	19	17	17	15	14	13	1,00% rGO

gráfico PPd002-AmbExt



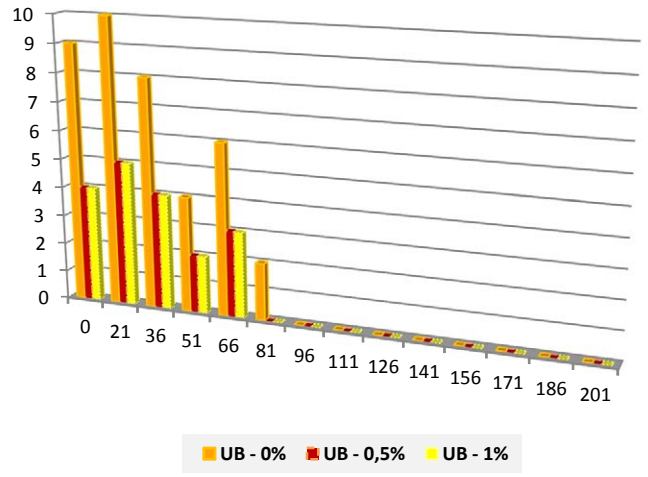
Pintura de Silicato al agua — Tanda 002

Exposición al ambiente exterior — Gráficos

Muestra de PSa de la tanda 002 sometida a los agentes atmosféricos.

Brillo	0	21	36	51	66	81	96	111	126	141	156	171	186	201	días
UB - 0%	9	10	8	4	6	2	0	0	0	0	0	0	0	0	0,00% GO
UB - 0,5%	4	5	4	2	3	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0,50% GO
UB - 1%	4	5	4	2	3	0	0	0	0	0	0	0	0	0	1,00% GO

gráfico PSa002-AmbExt



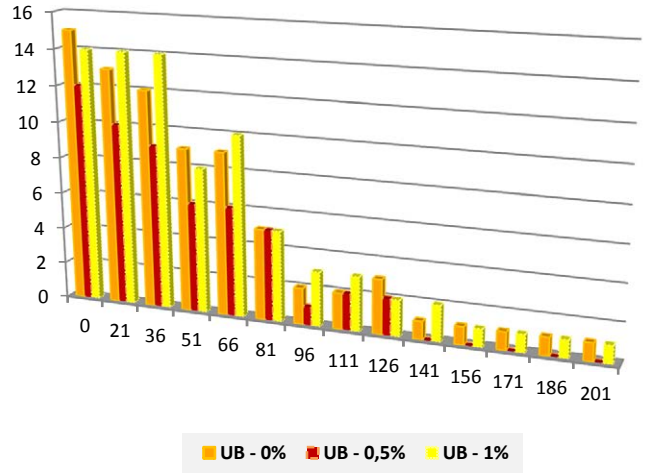
Pintura de Silicato con disolvente — Tanda 002

Exposición al ambiente exterior — Gráficos

Muestra de PSd de la tanda 002 sometida a los agentes atmosféricos.

Brillo	0	21	36	51	66	81	96	111	126	141	156	171	186	201	días
UB - 0%	15	13	12	9	9	5	2	2	3	1	1	1	1	1	0,00% rGO
UB - 0,5%	12	10	9	6	6	5	1	2	2	0	0	0	0	0	0,50% rGO
UB - 1%	14	14	14	8	10	5	3	3	2	2	1	1	1	1	1,00% rGO

gráfico PSd002-AmbExt



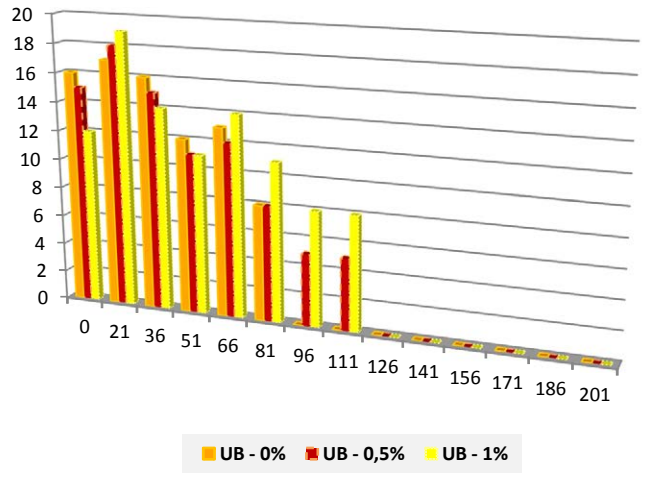
Resina Epoxi al agua — Tanda 002

Exposición al ambiente exterior — Gráficos

Muestra de REa de la tanda 002 sometida a los agentes atmosféricos.

Brillo	0	21	36	51	66	81	96	111	126	141	156	171	186	201	días
UB - 0%	16	17	16	12	13	8	-	-	-	-	-	-	-	-	0,00% GO
UB - 0,5%	15	18	15	11	12	8	5	5	-	-	-	-	-	-	0,50% GO
UB - 1%	12	19	14	11	14	11	8	8	-	-	-	-	-	-	1,00% GO

gráfico REa002-AmbExt



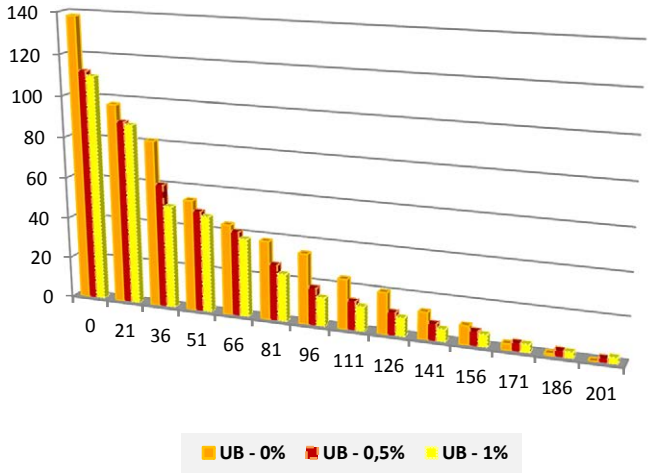
Resina Epoxi con disolvente — Tanda 002

Exposición al ambiente exterior — Gráficos

Muestra de REd de la tanda 002 sometida a los agentes atmosféricos.

Brillo	0	21	36	51	66	81	96	111	126	141	156	171	186	201	días
UB - 0%	138	97	81	54	44	38	34	24	20	13	9	3	1	0	0,00% rGO
UB - 0,5%	112	89	60	49	41	27	18	14	11	8	7	4	3	2	0,50% rGO
UB - 1%	110	88	50	47	38	23	14	12	9	6	6	4	3	3	1,00% rGO

gráfico PSd002-AmbExt



Inicialmente se comparan los niveles de brillo para las muestras iniciales antes de someterlas a la exposición de los agentes atmosféricos, comprobándose que en todos los casos las muestras reforzadas pierden algo de brillo con respecto a la pintura sin dopar (*gráfico 9.36*).

Tanto lás láminas de GO como de rGO absorben la luz y al estar repartidas por la superficie impiden que un porcentaje de pigmentos superficiales reflejen la luz, lo que hace disminuir el brillo.

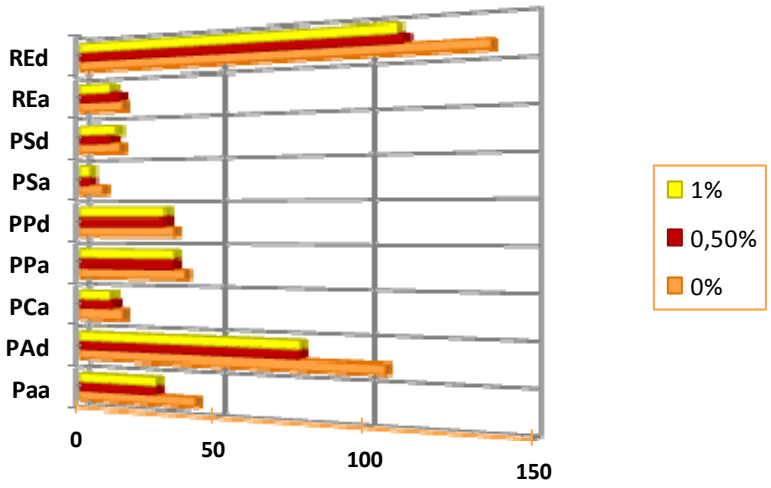


Gráfico 9.36 –Gráfico comparativo del brillo en unidades UB de las distintas muestras.

Atendiendo a la norma UNE-EN ISO 2813:2015 y a las unidades de brillo (UB) tenemos: que Paa es satinada, la PAd es brillante, la PCa es satinada/mate, la PPa es satinada, la PPd es satinada, la PSa es mate, la PSd es satinada, la REa es satinada y la REd es brillante.

9.3.1 Análisis e interpretación de los resultados del brillo de las muestras sometidas a los agentes atmosféricos

Debido a los efectos de la meteorización, la capa superficial de las pinturas sufre una degradación, provocando irregularidades topográficas. El aglutinante pierde su propiedad de ligante desprendiéndose de la superficie y arrastrando en su deterioro a los pigmentos situados en la superficie, lo que provoca la pérdida de brillo.

Las fracciones orgánicas cortas que resultan de los procesos de degradación (reacciones de escisión) se eliminan fácilmente de la matriz (degradación del aglutinante) durante las etapas de pulverización y el arrastre del agua de lluvia (Perrin et ál., 2001).

Al ser el ensayo del brillo un análisis superficial, la topografía de las pinturas va a ser el que determine los valores a obtener.

Se observa como para todas las muestras estudiadas la degradación del brillo se produce de forma homogénea, por lo que el aumento de rugosidad se produce en todas ellas de forma prácticamente proporcional, tanto en las reforzadas como en las que no, y es el principal causante de esta pérdida de brillo.

	Paa	PAd	PCa	PPa	PPd	PSa	PSd	REa	REd
0,5%	25,16%	7,43%	15,38%	0,00%	36,24%	43,02%	-21,43%	9,09%	20,38%
1%	25,16%	16,73%	26,50%	14,15%	36,24%	43,02%	7,14%	63,63%	22,56%

Tabla 9.44 –Evolución del porcentaje de reducción de velocidad en la pérdida de brillo para muestras expuestas a los agentes atmosféricos, con respecto a las muestras sin reforzar.

La velocidad en la pérdida del brillo es menor en las muestras reforzadas, con excepción de la muestra PPa-0,5% que permanece igual a la muestra sin reforzar y para la muestra PSd-0,5% que aumenta con respecto a la muestra sin reforzar.

En las muestras que han soportado toda la experimentación sin desprenderse, se comprueba como el valor de pérdida de UB es mayor en las muestras sin reforzar.

Cuando un polímero pierde brillo aumenta el número de carbonilos presentes en su superficie, debido a la degradación del mismo (San Andrés et ál., 2010). Los carbonilos dan el característico color amarillo a los polímeros degradados, pero gracias a los ensayos realizados, se sabe que esto no ocurre de forma lineal por la presencia de GO y rGO, por lo que el factor determinante para la pérdida de brillo es la rugosidad superficial de las láminas de pintura.

Se da la paradoja, que pese a la degradación debida a la foto-oxidación y la presencia de gases ambientales, en algunas mediciones aumenta el nivel de brillo, esto es debido a que la desaparición del aglutinante hace aflorar a la superficie partículas de pigmento existentes en su interior, dándose en algunos momentos una mayor relación pigmento/aglutinante en la superficie (Faucheu et ál., 2006).

NOTA.- También se ha realizado la medición del brillo en las muestras sometidas a envejecimiento acelerado, cuyos resultados se recogen en el capítulo 14 de la tesis.

9.4 CONDUCTIVIDAD ELÉCTRICA DE LAS MUESTRAS

Mediante la homogeneización de los dopantes dentro de la matriz polimérica de las pinturas, se ha pretendido crear una red que permita dar una conductividad eléctrica a materiales que por su naturaleza son aislantes, con el objetivo de buscar propiedades antiestáticas y de apantallamiento electromagnético.

Se sabe que el rGO tiene mayor conductividad eléctrica que el GO, pero que estos valores dependen del número de láminas individuales agrupadas que existan de cada uno de ellos, de las irregularidades presentes en las láminas y del sistema de obtención de las propias láminas. Al aplicar durante su homogeneización un baño de ultrasonidos a la mezcla, esta conformación de láminas se ve alterada, no pudiendo pre-estimarse su conductividad exacta en la mezcla con la pintura[188].

Los resultados del ensayo realizado se dan en siemens por centímetro (S/cm) para cada una de las muestras.

[188] Durante el ensayo de caracterización del zetámetro las disoluciones de GO y rGO (0,20 g/l), empleadas en la experimentación, dieron unos valores de 0,4 y 179,5 µS/cm respectivamente.

Ensayo de conductividad eléctrica

Ensayo de conductividad eléctrica mediante empleo de un polímetro portátil LCR Agilent modelo U1733C.

Pintura acrílica al agua

	GO	Resistencia R MΩ	Resisitividad ρ Ω·m	Resisitividad ρ Ω·cm	Conductividad σ S/m	Conductividad σ S/cm
PaaO005	0,00%	7,37	46,68	4.667,67	2,14E-02	**2,10E-04**
PaaA005	0,50%	6,04	38,25	3.825,33	2,61E-02	**2,60E-04**
PaaB005	1,00%	5,09	32,24	3.223,67	3,10E-02	**3,10E-04**

Pint. alquídica con disolvente

	rGO	Resistencia R MΩ	Resisitividad ρ Ω·m	Resisitividad ρ Ω·cm	Conductividad σ S/m	Conductividad σ S/cm
PAdO005	0,00%	5,42	34,33	3.432,67	2,91E-02	**2,90E-04**
PAdA005	0,50%	7,51	47,56	4.756,33	2,10E-02	**2,10E-04**
PAdB005	1,00%	5,87	37,18	3.717,67	2,69E-02	**2,70E-04**

Pintura a la cal al agua

	GO	Resistencia R MΩ	Resisitividad ρ Ω·m	Resisitividad ρ Ω·cm	Conductividad σ S/m	Conductividad σ S/cm
PCaO005	0,00%	5,83	36,92	3.692,33	2,71E-02	**2,70E-04**
PCaA005	0,50%	6,34	40,15	4.015,33	2,49E-02	**2,50E-04**
PCaB005	1,00%	5,16	32,68	3.268,00	3,06E-02	**3,10E-04**

Pintura poliuretano al agua

	GO	Resistencia R MΩ	Resisitividad ρ Ω·m	Resisitividad ρ Ω·cm	Conductividad σ S/m	Conductividad σ S/cm
PPaO005	0,00%	4,43	28,06	2.805,67	3,56E-02	**3,60E-04**
PPaA005	0,50%	5,76	36,48	3.648,00	2,74E-02	**2,70E-04**
PPaB005	1,00%	5,32	33,69	3.369,33	2,97E-02	**3,00E-04**

Pint. poliuretano con disolv.

	rGO	Resistencia R MΩ	Resisitividad ρ Ω·m	Resisitividad ρ Ω·cm	Conductividad σ S/m	Conductividad σ S/cm
PPdO005	0,00%	5,71	36,16	3.616,33	2,77E-02	**2,80E-04**
PPdA005	0,50%	6,43	40,72	4.072,33	2,46E-02	**2,50E-04**
PPdB005	1,00%	7,26	45,98	4.598,00	2,18E-02	**2,20E-04**

Pintura de silicato al agua

	GO	Resistencia R MΩ	Resisitividad ρ Ω·m	Resisitividad ρ Ω·cm	Conductividad σ S/m	Conductividad σ S/cm
PSaO005	0,00%	1,57	9,94	994,33	1,01E-01	**1,01E-03**
PSaA005	0,50%	1,25	7,92	791,67	1,26E-01	**1,26E-03**
PSaB005	1,00%	2,8	17,73	1.773,33	5,64E-02	**5,60E-04**

Pintura de silicato con disolv.

	rGO	Resistencia R MΩ	Resisitividad ρ Ω·m	Resisitividad ρ Ω·cm	Conductividad σ S/m	Conductividad σ S/cm
PSdO005	0,00%	1,26	7,98	798,00	1,25E-01	**1,25E-03**
PSdA005	0,50%	1,83	11,59	1.159,00	8,63E-02	**8,60E-04**
PSdB005	1,00%	3,67	23,24	2.324,33	4,30E-02	**4,30E-04**

Resina epoxi al agua

	GO	Resistencia R MΩ	Resisitividad ρ Ω·m	Resisitividad ρ Ω·cm	Conductividad σ S/m	Conductividad σ S/cm
REaO005	0,00%	3,21	20,33	2.033,00	4,92E-02	**4,90E-04**
REaA005	0,50%	7,73	48,96	4.895,67	2,04E-02	**2,00E-04**
REaB005	1,00%	10,6	67,13	6.713,33	1,49E-02	**1,50E-04**

Resina epoxi con disolvente

	rGO	Resistencia R MΩ	Resisitividad ρ Ω·m	Resisitividad ρ Ω·cm	Conductividad σ S/m	Conductividad σ S/cm
REdO005	0,00%	4,22	26,73	2.672,67	3,74E-02	**3,70E-04**
REdA005	0,50%	8,09	51,24	5.123,67	1,95E-02	**2,00E-04**
REdB005	1,00%	4,11	26,03	2.603,00	3,84E-02	**3,80E-04**

3.4.1 Análisis e interpretación de los resultados de la conductividad eléctrica

Se sabe que el rango de los polímeros electroactivos oscila entre 10^{-6} y 10^{4} S/cm (Kaur et ál., 2015), tras el ensayo se comprueba que los valores iniciales para las muestras sin reforzar se encuentran en ese rango

Una vez realizado el ensayo de conductividad eléctrica y a la vista de los resultados obtenidos, estos no son del todo concluyentes, ya que se produce un gran contraste en los resultados. Aún así algunas muestras tienen una mejora considerable.

La conductividad de un material está directamente relacionada con la formación de una red conductora a través de la matriz. Para lograr que la conductividad eléctrica se vea incrementada en un nanocompuesto polimérico requiere de dos factores clave: la dispersión y la integración en la matriz.

Se sabe, por los datos obtenidos en los anteriores ensayos, que algunas pinturas no han conseguido una buena homogeneización, pero en general sí que la tienen. Los resultados tan dispares conseguidos en este ensayo, se deben a una falta de formación de red interna dentro de la matriz. El porcentaje de refuerzo empleado ha sido insuficiente, pese a tener ambos una gran área superficial específica, lo que da como resultado unos datos no concluyentes.

De hecho las investigaciones sobre polímeros conductores dopados con GO o con rGO exigen altos porcentajes en volumen, muy superiores a los empleados en esta experimentación[189] (Raghu et ál., 2008; Liang et ál., 2009; Bose et ál., 2010; Zhang et ál., 2010; Kaur et ál., 2015).

[189] Las investigaciones realizadas con grafeno puro aplicado al TPU, sí permiten obtener buenos resultado con bajos porcentajes de refuerzo (Kim et ál., 2010).

9.5 TINCIÓN FOTOCATALÍTICA

Debido a la presencia de rutilo en la composición de las pinturas, se decide realizar un ensayo de tinción fotocatalítico, para comprobar el posible grado de reacción[190].

La bibliografía disponible al respecto, indica que el GO en combinación con partículas de TiO_2 favorece la reacción fotocatalítica, pero no se ha encontrado nada que indique su actividad específica sin combinar.

Se sometió a las muestras a la tinción con rotuladores de testeo fotocatalítico, no presentando valores significativos en el cambio de color hacia el violeta. Lo cual es lógico, ya que las referencias de publicaciones científicas lo que dicen es que el GO y el rGO lo que hacen es potenciar otros elementos fotocatalíticos, actuando de forma sinérgica pero no que lo sean por sí mismos. Una excepción a este hecho fue la pintura de resina epoxi al agua (REa), que daba positivo en todas las combinaciones, por lo que se decidió hacerlo exclusivamente para esta pintura sin dopar, utilizando distintos porcentajes de agua en su composición (el agua la utiliza esta pintura como disolvente) y determinar su influencia.

Se tomaron medidas de las muestras en el instante tras el secado de las pinturas en el portaobjetos (i), una vez aplicada la tinción fotocatalítica (0´) y cada dos minutos de exposición a la luz UV.

NOTA .- Señalar que PAd y PCa reaccionaron con la tinción, por lo que no se pudo realizar el ensayo.

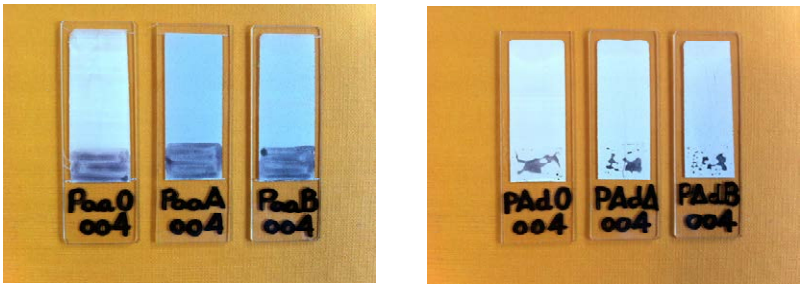


Imagen 9.2 –Fotografías de las muestras Paa (izda.) y PAd (dcha.) una vez aplicada la tinción sobre su superficie (instante 0´), apreciándose que la pintura PAd reacciona con el tinte de resazurina.

[190] El rutilo es menos sensible a la reacción fotocatalítica que la fase anatasa (ver apdo. 6.4.3, de la tesis) pero esta última no se ha encontrado en la composición de ninguna de las pinturas empleadas en la experimentación.

9.5.1 Resultados de la tinción fotocatalítica en las muestras

Los resultados obtenidos con el espectrofotómetro fueron los siguientes:

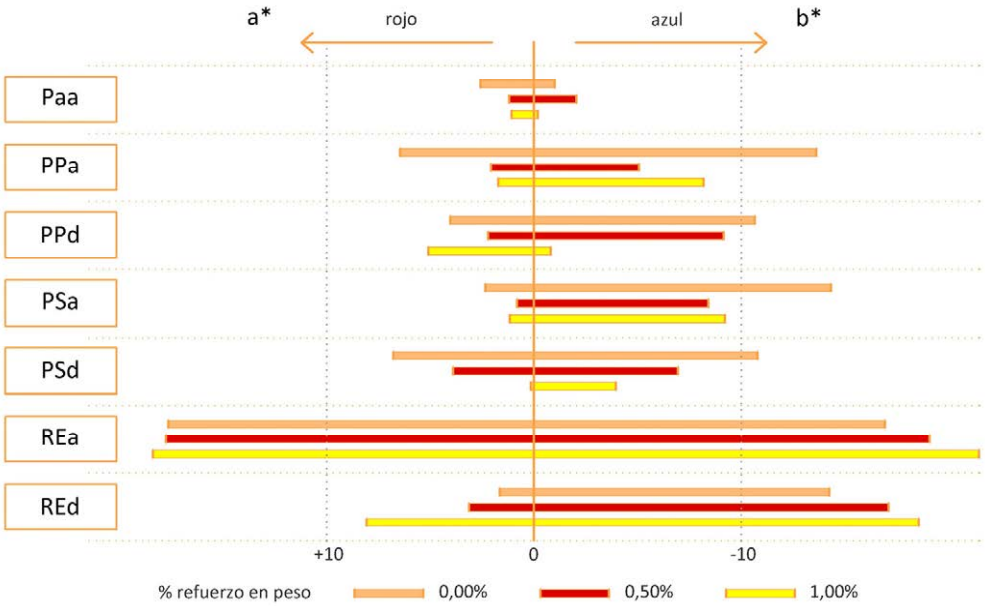


Gráfico 9.37 –Gráfico comparativo de los parámetros colorimétricos tras someter las muestras a la cámara de luz UV.

Los valores de los parámetros a* y b* determinan la evolución del color, ya que un indicador redox presenta un color definido en cada uno de sus estados de oxidación. Por tanto el paso de resazurina a resorufina, cambiando de color azul a violeta por efecto de la luz UV, se produce por la pérdida de un oxígeno, indicando con ello su sensibilidad a la reacción fotocatalítica.

$$\underset{\text{resazurina (azul)}}{C_{12}H_7NO_4} \xrightarrow{UV} \underset{\text{resorufina (rosa)}}{C_{12}H_7NO_3}$$

Para valores de a*mayores de 10 y menores de -10 para b*, la tinción es positiva, por lo que sólo obtuvo reacción fotocatalítica las muestras de pintura REa en los tres casos de dopado. Debido al alto porcentaje de rutilo en su composición.[191]

Esta actividad foto-reactora provoca en las muestras de resina epoxi la formación de pares electrón / hueco dando lugar a la pérdida del oxígeno de la resazurina, viéndose incrementada por la presencia de GO (en la REa) y de rGO (en la REd)[192], aunque en el caso de esta última es insuficiente para conseguir un testeo positivo (el valor a* queda por debajo de 10).

[191] En el ensayo de caracterización DRX de la muestra REa presentó los valores más altos de intensidad (> 4.000) junto con la muestra REd.

[192] Se observa en el *gráfico 9.37,* como con el refuerzo de GO y rGO, respectivamente, los valores son mayores.

9.5.2 Resina epoxi al agua sin dopado

El resultado positivo de las muestras de REa, provocó que se hiciera otro ensayo con el objetivo de determinar en qué medida el agua de la composición afectaba a la reacción, ya que la REd al tener un disolvente orgánico no dio un resultado positivo.

Para ello se mezcló la pintura con distintos porcentajes de agua (75%, 50% y 25% en peso). Dando como consecuencia los siguientes valores:

Gráfico 9.38 –Gráfico comparativo de los parámetros colorimétricos tras someter la REa a distintos porcentajes de agua y aplicar la tinción fotocatalítica.

Se aprecia como para un incremento del agua de un 25% los valores son prácticamente iguales a la muestra inicial (ver *gráfico 9.37*), pero a medida que aumentamos el porcentaje de agua, los valores de a* y b* aumentan, además de disminuir la alcalinidad del compuesto[193], siendo positivos para los tres porcentajes, favoreciendo la formación de radicales hidroxilos al reducir a la resazurina. Por lo que queda demostrada la importancia del agua en la composición de la pintura y como REd al no tener como disolvente al agua, pese a tener el mismo aglutinante, no daba un resultado fotocatalítico.

9.5.3 Análisis e interpretación de los resultados de la tinción fotocatalítica

Pese a la presencia de rutilo en la composición de las pinturas, tan sólo la pintura REa dio un resultado positivo al test de la tinción fotocatalítica, por lo que es la única pintura que tiene actividad fotocatalítica, sin necesidad de reforzarla con anatasa. Aumentando esta actividad con la presencia de GO (siendo mayor para altos % de dopante) y la presencia de agua.

El GO facilita la actividad fotocatalítica en presencia de TiO_2, lo que se atribuye a un aumento del rango de radiación absorbida.

[193] La REa tiene un pH de 10, ver apdo. 7.6 de la tesis. Normalmente la reacción fotocatalítica es mucho más efectiva en medios ácidos.

9.6 ÁNGULO DE CONTACTO

Otro factor que determina el comportamiento superficial de las pinturas es el ángulo de contacto, que actúa como mecanismo de interacción entre las fases líquida (agua de lluvia) y sólida (película de pintura), siendo un parámetro fundamental para caracterizar las propiedades de hidrofilicidad o hidrofobicidad, humectación y biocompatibilidad. Para la toma de datos de este ensayo se promediaron tres muestras de cada tipo, obtiendo los siguientes resultados[194]:

Ángulos de contacto

nº muestra	fecha	hora	ángulo de contacto θ(L)	ángulo de contacto θ(R)	media	desv.	altura mm	ancho mm	área mm2	vol. mm3	Wadh mN/m	% Wadh
PaaO	13/05/16	16:30:25	62°	63°	62,5°	6,5°	1,59	7,21	8,08	34,46	105,98	-
PaaA	13/05/16	16:35:05	62°	67°	64,5°	2,5°	1,36	5,00	4,92	14,66	103,71	-2,14
PaaB	13/05/16	16:42:15	67°	63°	65°	2,0°	1,37	5,23	5,13	16,03	103,14	-2,68
PAdO	13/05/16	16:55:35	75°	72°	73,5°	1,5°	2,22	5,74	9,50	34,43	93,09	-
PAdA	13/05/16	17:03:07	80°	76°	78°	2,0°	2,39	6,14	11,14	42,65	87,57	-5,93
PAdB	13/05/16	17:08:27	79°	84°	81,5°	2,5°	2,18	5,41	9,17	30,54	83,22	-10,60
PCaO	13/05/16	17:12:34	15°	15°	15°	0,0°	0,42	11,10	3,50	20,48	142,53	-
PCaA	13/05/16	17:16:08	13°	11°	12°	1,0°	0,29	11,95	2,78	16,45	143,42	0,62
PCaB	13/05/16	17:20:12	9°	8°	8,5°	0,5°	0,23	9,62	1,29	8,44	144,20	1,17
PPaO	13/05/16	17:24:25	75°	83°	79°	4,0°	3,11	8,24	19,49	98,62	86,33	-
PPaA	13/05/16	17:31:28	79°	78°	78,5°	0,5°	2,37	6,23	11,15	43,13	86,95	0,72
PPaB	13/05/16	17:36:09	75°	77°	76°	1,0°	2,44	6,21	11,50	44,44	90,04	4,30
PPdO	13/05/16	17:41:14	83°	87°	85°	2,0°	2,89	6,58	14,95	61,70	78,82	-
PPdA	13/05/16	17:46:25	93°	95°	94°	2,0°	2,88	6,55	15,11	61,13	67,44	-14,44
PPdB	13/05/16	17:49:34	89°	87°	88°	1,0°	2,54	6,37	12,48	49,05	75,03	-4,81
PSaO	13/05/16	17:53:17	83°	82°	82,5°	0,5°	2,34	6,17	11,15	41,70	81,96	-
PSaA	13/05/16	17:56:36	87°	85°	86°	1,0°	2,57	6,29	12,81	48,74	77,56	-5,37
PSaB	13/05/16	18:01:28	88°	87°	87,5°	0,5°	2,48	5,74	11,26	40,00	75,66	-7,69
PSdO	13/05/16	18:06:35	61°	65°	63°	2,0°	2,11	9,49	14,72	79,72	105,41	-
PSdA	13/05/16	18:11:45	66°	69°	67,5°	1,5°	1,54	6,92	7,74	30,96	100,24	-4,90
PSdB	13/05/16	18:14:36	89°	90°	89,5°	0,5°	2,64	5,86	12,27	45,25	73,13	-30,62
REaO	13/05/16	18:19:05	84°	80°	82°	2,0°	2,30	7,55	13,33	57,66	82,59	-
REaA	13/05/16	18:22:27	81°	87°	84°	3,0°	2,34	6,91	12,74	50,56	80,08	-3,04
REaB	13/05/16	18:27:39	88°	89°	88,5°	0,5°	2,16	7,87	12,96	57,64	74,40	-9,92
REdO	13/05/16	18:32:45	80°	87°	83,5°	3,5°	2,60	6,03	12,15	46,30	80,71	-
REdA	13/05/16	18:36:08	91°	95°	93°	2,0°	2,82	6,44	14,36	57,57	68,71	-14,87
REdB	13/05/16	18:42:55	96°	97°	96,5°	0,5°	2,70	6,06	13,15	49,10	64,29	-20,34

[194] Los datos obtenidos del equipo analizador Hydro-Vue Soft Lens Analyzer se recogen en el cap.14 de la tesis.

9.6.1 Análisis e interpretación de los resultados del ángulo de contacto de las muestras

Se determina, mediante la ecuación de Young-Dupré, el valor del trabajo de adhesión de la gota de agua Milli-Q sobre la lámina de pintura de cada muestra:

$$W_{adh} = \gamma_{LV} (\cos \theta + 1) \quad (8.14)$$

Considerando como valor de γ_{LV} = 72,50 mN/m.

Los valores porcentuales de Wadh disminuyen para todas las pinturas menos para PCa y PPa, donde la adherencia a la superficie de la pintura de la gota es mayor. Por lo tanto, prácticamente en todos los casos los ángulos de contacto aumentan con la adición del GO o del rGO.

Lo que se consigue con el refuerzo de grafeno en la pintura es modificar la tensión superficial de la superficie, teniendo los materiales inorgánicos mayor tensión superficial que los materiales orgánicos, por lo que los segundos presentan ángulos de contacto mayores (Torrent y Antó, 2012).

Para las muestras de pintura Paa, PAd y PCa no se puede comparar, al no haber superado el procesado las muestras Pad, PAa y PCd[195], pero para las otras muestras sí:

$$\theta_{PPa} < \theta_{PPd} \qquad \theta_{PSa} < \theta_{PSd} \qquad \theta_{REa} < \theta_{REd}$$

verificándose el aumento.

La presencia del refuerzo en la composición de la pintura provoca un aumento de la rugosidad superficial, que afecta al aumento del ángulo de contacto aumentando la hidrofobicidad[196]. En el caso de la pintura PCa no ocurre debido a la fuerte hidrofilidad de su superficie (posee los ángulos de contacto más bajos de todas las muestras estudiadas) y debido al sonicado realizado durante la preparación de las muestras dopadas, la microestructura de la pintura se ve afectada. Y en el caso de la pintura PPa, que también aumenta en hidrofilidad con respecto a la muestras sin dopar, no se ha podido determinar la causa de este aumento, siendo quizás debido a una dispersión en los resultados, de hecho los valores parciales sí aumentan el ángulo de contacto con respecto a la muestra pura, pero no así los valores medios.

[195] Aspecto aclarado en el apdo. 8.1.4 de la tesis.

[196] Estos resultados están en sintonía con otras investigaciones recientes que también establecen un aumento en la hidrofobicidad de las superficies, al añadir grafeno en la composición de los recubrimientos (Monetta et ál., 2015).

La propiedad de auto-limpieza se debe fundamentalemente a dos factores: la rugosidad de la superficie y la hidrofobicidad.

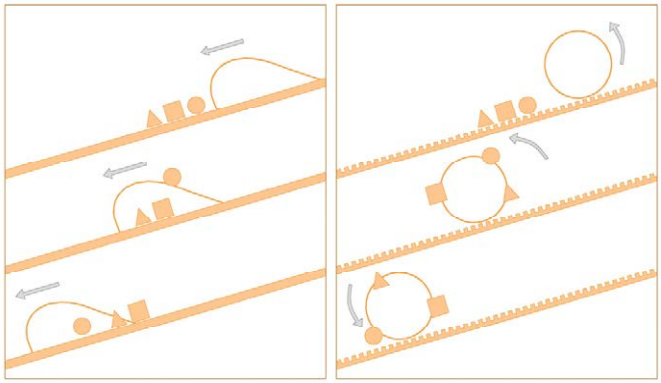


Imagen 9.3 –Esquema de la relación entre la rugosidad superficial y la auto-limpieza. Mientras en las superficies lisas las partículas existentes se redistribuyen, en las superficies rugosas las gotas de lluvia las arrastran. Fuente: Barthlott y Neinhuis, 1997.

Mientras en las superficies lisas, la movilidad de la caída de las gotas es más bien baja, en las superficies rugosas, las partículas se adhieren a las puntas de la rugosidad. La adhesión entre el agua y las partículas es, por tanto, más grande que con respecto a la superficie y las partículas se eliminan de la superficie cuando la gota rueda por ella (Barthlott y Neinhuis, 1997).

Pero para una completa auto-limpieza, además de la hidrofobicidad, la rugosidad superficial debe aportar una lámina de aire debajo de la gota de lluvia, reduciendo así los puntos de contacto gota/superficie. Sin embargo, existen numerosos estados diferentes que pueden ocurrir en una superficie rugosa-hidrófoba. Distinguiéndose dos estados principalmente, el estado Wenzel y el estado Cassie-Baxter.

Si la superficie es rugosa, pero no es capaz de construir una capa de aire entre la superficie y la gota, la gota está en el estado Wenzel, por lo que es una superficie pegajosa y para ser autolimpiante el ángulo de contacto debe ser $\theta > 150°$ (Wenzel, 1936). Si llega a formarse un sustrato de aire debajo de la gota entonces está en el estado Cassie-Baxter (Cassie y Baxter, 1944).

Con el dopado de las pinturas conseguimos aumentar tanto la rugosidad superficial como la hidrofobicidad, consiguiendo ángulos de contacto superiores y un estado intermedio entre Wenzel y Cassie-Baxter.

9.7 ADHERENCIA

Al aplicarse las pinturas sobre un sustrato que no es el adecuado para su uso los resultados obtenidos tienen utilidad al establecerlos con referencia al comportamiento de las muestras sin reforzar con respecto a las muestras reforzadas.

9.7.1 Adherencia ante el envejecimiento acelerado y natural

Los ensayos de envejecimiento acelerado, pese a su agresividad en la degradación de las pinturas, no han supuesto ninguna pérdida en la adherencia de las láminas de pintura en ninguna de las muestras, ni en las dopadas ni las que no estaban. Sin embargo, el ensayo de envejecimiento natural de exposición a los agentes atmosféricos, si que presentaron un comportamiento diferente en algunas de las muestras, al ir desprendiéndose del sustrato de vidrio, lo que permite cuantificar la tendencia.

Como ya se ha comentado, las muestras de pintura PCa se desprendieron pasados los 111 días de exposición, las muestras de pintura PPa pasados los 66 días y las muestras de REa pasados los 81 días.

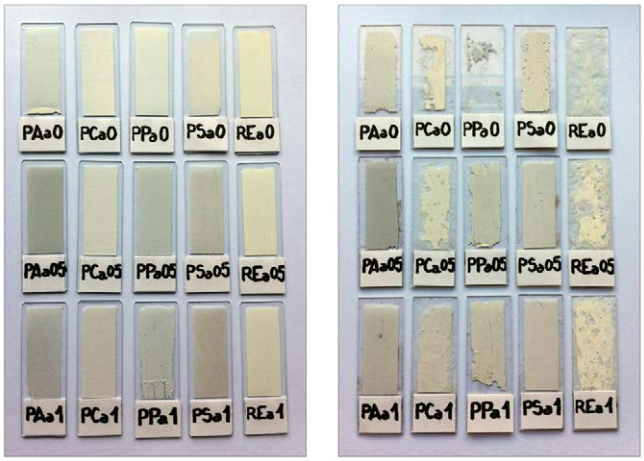


Imagen 9.4 –Muestras de pinturas al agua tras ser sometidas a la exposición de agentes atmosféricos. La terna PCa tras superar los 111 días, la terna PPa tras los 66 días y la terna REa tras los 81 días de exposición.

Se observa como las muestras que están sin reforzar presentan un comportamiento peor ante los agentes atmosféricos, siendo más estables cuanto mayor contenido de GO tenían.

Las muestras de pintura con disolvente orgánico, soportaron la exposición de más de un año a excepción de la muestra PPd0%, que tras más de 141 días se desprendió, no así las otras muestras de PPd que contenían rGO, que aguantaron la exposición durante más de un año.

La norma UNE-EN ISO 4628-5:2003 describe un método para la evaluación del grado de descamación de las pinturas mediante la comparación con patrones gráficos, valorando el desprendimiento des escamas de pintura en áreas de un recubrimiento en términos de cantidad, tamaño y profundidad.

Evaluación de la cantidad de descamación

Grado	Área de descamación %
0	0
1	0,1
2	0,3
3	1
4	3
5	15

Evaluación del tamaño del área afectada por descamación

Grado	Tamaño de las escamas (dimensión mayor)
0	no visible con 10 aumentos
1	hasta 1 mm
2	hasta 3 mm
3	hasta 10 mm
4	hasta 30 mm
5	por encima de 30 mm

Fallos de descamación

Tipo	Profundidad
a	capa(s) de descamación desde una capa subyacente
b	descamación que afecta al sistema de pintura completo desde el sustrato

Tabla 9.45 –Evaluación de la descamación de pinturas s/ UNE-EN-ISO 4628-5:2003.

Debido a la isotropía que presenta la superficie de vidrio del sustrato, no existe una orientación preferente en la formación de escamas, aunque sí se observa que los desprendimientos comienzan por formarse en los bordes de las muestras.

Siguiendo la nomenclatura recomendada en la norma UNE-EN ISO 4628-5:2003 se obtiene la siguiente tabla[197]:

GO-rGO	Paa	PAd	PCa	PPa	PPd	PSa	PSd	REa	REd
0%	4S2b	5S3b	5S4b	5S5b	5S5b	3S2b	3S2b	5S5b	5S3b
0,5%	3S1b	4S3b	5S2b	4S2b	3S2b	0S0b	3S1b	5S4b	4S3b
1%	0S0b	3S2b	0S0b	3S2b	2S2b	0S0b	3S0b	5S3b	3S2b

Tabla 9.46 –Evaluación del grado de descamación de las muestras de pintura sometidas al ensayo de envejecimiento natural.

Donde se comprueba que todas las muestras, tanto las dopadas con GO como las dopadas con rGO, mejoran su comportamiento ante los agentes atmosféricos, cuanto mayor porcentaje de refuerzo tienen.

9.7.2 Adherencia de corte por enrejado

Las muestras se sometieron al ensayo descrito en la norma UNE-EN ISO 2409:2013 con un espaciado de cuchillas de 2 mm.

[197] El primer término indica el área de descamación (desde un 0% hasta un 15%), el segundo término designado por la letra S (*size*) indica el tamaño mayor de las escamas (desde 0 a 30 mm) y el tercer término indica la profundidad (*a* para descamaciones parcial y *b* para descamaciones hasta el sustrato).

Se determinó que las muestras más adecuadas para realizar el ensayo eran las de referencia (muestras a las que no se había sometido a ningún ensayo) y las muestras de la cámara higrotérmica. Debido a que las muestras sometidas a la cámara de luz ultravioleta y las expuestas a los agentes atmosféricos presentaban irregularidades superficiales que podían alterar el resultado.

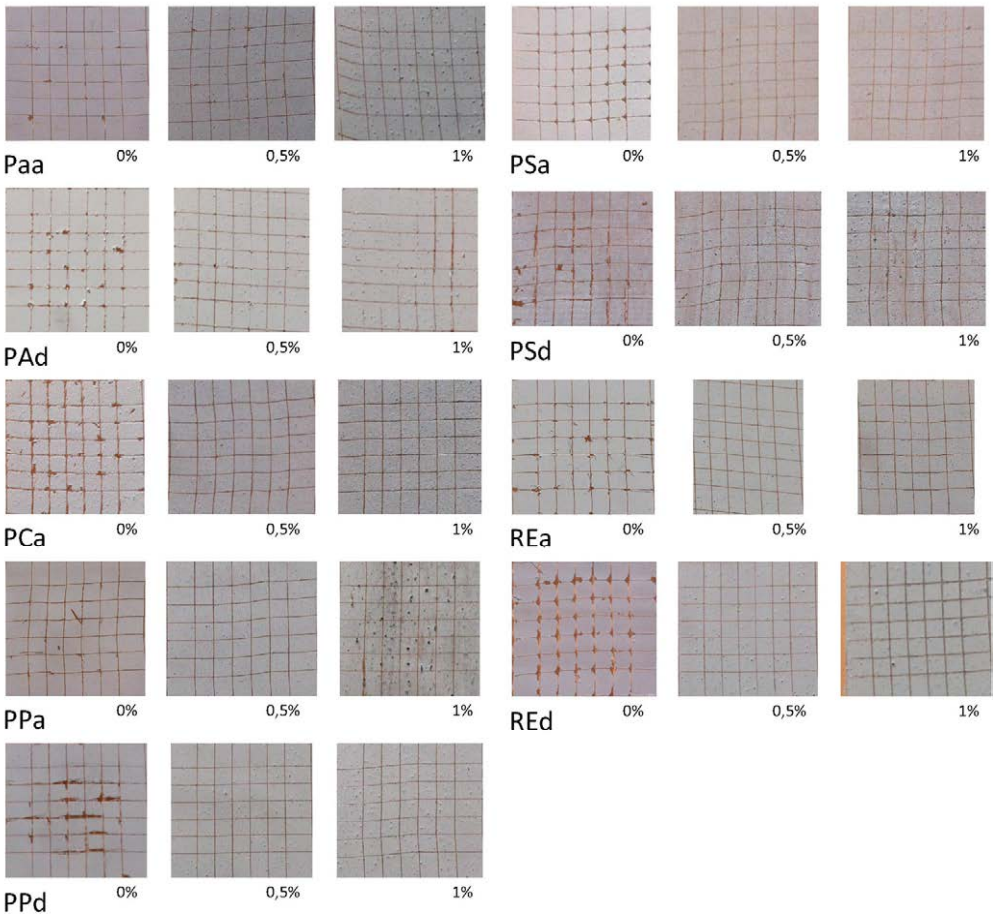


Imagen 9.5 –Muestras de pinturas sometidas al ensayo de corte por enrejado.

El orden en que están colocadas las imágenes de las muestras de pintura, es de izquierda a derecha, sin reforzar, reforzadas con 0,5% de dopante y reforzadas con 1% de dopante. Se observa como las muestras sin reforzar presentan ligeras irregularidades tras someterlas al ensayo con respecto a las muestras reforzadas. La variación oscila de grado 0 ISO, cuando los bordes están completamente lisos y ningún fragmento de pintura se ha desprendido, a grado 1 ISO, donde se aprecian desprendimientos de pequeños fragmentos en la intersección de las líneas, inferiores al 5%.

NOTA.- Para ambos análisis de adherencia de las muestras y observación de los daños superficiales, se siguen las indicaciones de la norma UNE-EN ISO 13076:2012[198].

[198] Empleo de una luz diaria difusa de observación, expuesta en dirección norte, evitándose la luz directa del sol y siempre siendo superior a 2000 lx.

9.7.3 Adherencia y dureza mediante el ensayo del lápiz

Este método determina la dureza de las películas, su resistencia a la ruptura y rasgado de su superficie, combinado con la adherencia de la película al sustrato. El ensayo provoca una presión y un estirado simultáneo, llegando a un punto crítico donde se produce el arrastre de la capa de pintura.

Se realiza el ensayo de dureza por lápiz aplicándolo a muestras que han sido preparadas sobre los portaobjetos, después de verificarse el curado de las mismas. Tras proceder a la aplicación de las distintas durezas de los lápices se obtienen los siguientes resultados:

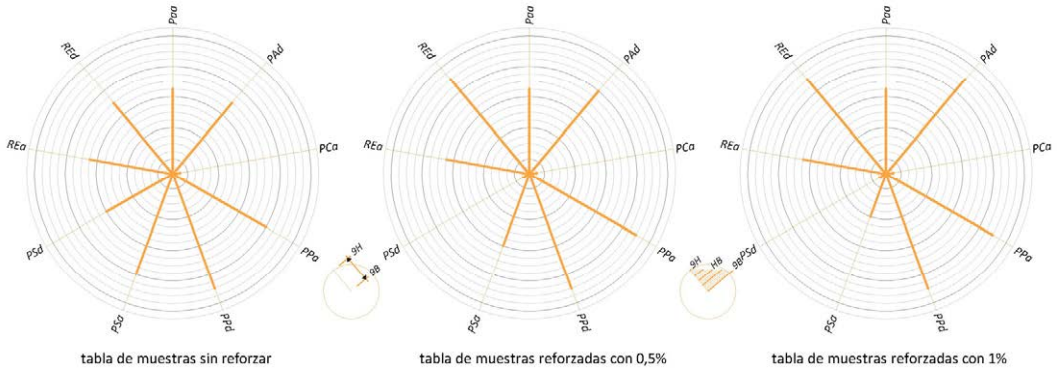


Gráfico 9.39 –Gráfico comparativo de la dureza de las distintas muestras, según el grado de dopado.

En el gráfico 9.39 se reflejan las distintas durezas que pueden soportar las superficies de las muestras, antes de romper la lámina de pintura, al aplicar la punta del lápiz sobre ellas.

Se observa como para las pinturas con aglutinante inorgánico los resultados son negativos, obteniendo para la pintura PCa unos resultados iguales independientemente del refuerzo aplicado (siendo la muestra de pintura a la cal la menos resistentes de todas, al dañarse con una dureza de 9B) y para la pintura PS, tanto al agua como con disolvente, se obtienen resultados adversos a medida que aplicamos más refuerzo.

Esto es debido al coeficiente de fricción superficial que presentan este tipo de pinturas, ya que provocan el rasgado por arrastre de las partículas que sobresalen en el recubrimiento, por lo que aquellas superficie de reducida aspereza superficial reducen la fricción a la punta del lápiz y, por lo tanto, se convierten en más resistentes.

Comprobándose como en el resto de los casos la flexibilidad de las láminas de GO y rGO favorecen la resistencia superficial con su refuerzo.

9.8 CONCLUSIONES DEL ANÁLISIS E INTERPRETACIÓN DE LOS RESULTADOS

Los resultados obtenidos en cada uno de los ensayos, determinan qué propiedades se mejoran y en qué medida.

9.8.1 Ensayo de envejecimiento

Los objetivos buscados en este ensayo son:

> **A.** Proporcionar información y obtener una guía general acerca de la selección de materiales. Qué pinturas para exteriores son susceptibles de mejora con la adición de GO y rGO.
>
> **B.** Describir los dispositivos empleados en el seguimiento de los parámetros de la experimentación.
>
> **C.** Estudiar protocolos de envejecimiento, que permitan establecer a largo plazo el comportamiento de los materiales estudiados.
>
> **D.** Describir y recomendar procedimientos para la interpretación de los datos obtenidos en los ensayos.
>
> **E.** Análisis comparativo de los resultados entre las distintas muestras y los distintos ensayos de envejecimiento entre sí, determinando su durabilidad.

A.- En el capítulo 6 se realiza una selección de aquellas pinturas que por investigaciones realizadas previamente presenten factores de compatibilidad con las láminas de GO y rGO, determinándose que los polímeros que mejores resultados han dado son: acrílico, alquídico, poliuretano y epoxi. Lo que limitaba la investigación a pinturas de naturaleza orgánica, por lo que se decide ampliar la investigación a dos pinturas cuya composición principal fuese de naturaleza inorgánica.

Realizando la investigación sobre estos ligantes de las pinturas utilizando como disolvente el agua y un disolvente orgánico, característico de cada una de ellas.

B.- El dispositivo empleado para determinar la evolución de las distintas muestras ha sido un espectrofotómetro Konica Minolta CM-2300 D, el cual ha facilitado los parámetros colorimétricos en los distintos hitos de medida seguidos para cada uno de los ensayos de envejecimiento.

C.- La relación existente entre el ensayo de envejecimiento natural (de exposición a los agentes atmosféricos) ha dado resultados parecidos, en términos generales, a los obtenidos en los ensayos de envejecimiento acelerado. Pero al no ser exactamente iguales, se aconseja primar el ensayo de envejecimiento natural sobre los otros dos.

D.- El sistema CIELab para la determinación de los parámetros colorimétricos, ha resultado muy útil a la hora de determinar la evolución de la degradación en las distintas muestras, por su precisión en cada una de las medidas y por su capacidad de obtener resultados que señalen la progresión futura de las muestras.

E.- Los tres ensayos determinan una clara resistencia al amarilleamiento en aquellas muestras con mayor refuerzo de GO, por lo que los procesos de degradación oxidativa, propios de los agentes atmosféricos, se ralentizan en porcentajes de hasta:

	0,50% GO			*1,00% GO*		
	UV (%)	HT (%)	AmbExt (%)	UV (%)	HT (%)	AmbExt (%)
Paa	409,09	41,44	8,42	427,27	50,45	15,79
PCa	43,59	31,87	50,73	51,28	38,46	60,19
PPa	103,33	51,09	9,36	180,00	46,74	14,29
PSa	8,82	68,89	64,77	35,29	101,11	69,89
REa	-67,91	35,26	3,49	-82,09	39,88	37,21

Tabla 9.47 –Porcentajes de mejora ante al amarilleamiento de las pinturas, frente a las muestras de pintura al agua sin reforzar.

Siendo los porcentajes relativos de mejora mayores en la pintura acrílica para su exposición ante la luz UV, mejores en la pintura de silicato en su exposición ante los ciclos higrotérmicos y el ambiente exterior, se observa, además, como la muestra de pintura REa sometida a la luz UV, no solo no mejora su comportamiento sino que lo empeora, por los procesos de fotocatálisis que se producen en su matriz, provocando la cesión de electrones del TiO_2 al GO, lo que genera un gran número de radicales libres que favorecen la foto-polimerización en detrimento del color.

Para el resto de muestras el apantallamiento que realiza el GO sobre la superfcie de la muestra ejerce un papel protector sobre su degradación, en mayor medida cuanto mayor es el porcentaje de GO aplicado.

Las pinturas con disolvente orgánico dopadas con rGO obtuvieron los siguientes porcentajes:

	0,50% rGO			*1,00% rGO*		
	UV (%)	HT (%)	AmbExt (%)	UV (%)	HT (%)	AmbExt (%)
PAd	-30,86	-49,59	-4,17	-41,98	-28,10	11,90
PPd	-42,15	-2,68	-34,31	-39,67	5,71	-39,42
PSd	96,67	-37,14	-30,54	-33,33	-62,86	29,06
REd	45,50	-362,50	28,65	139,31	-231,25	47,69

Tabla 9.48 –Porcentajes de mejora ante al amarilleamiento de las pinturas, frente a las muestras de pintura con disolvente orgánico sin reforzar.

Como se iba viendo en los resultados de valores absolutos de los ensayos de envejecimiento, los datos obtenidos son muy dispersos por lo que no se puede asegurar una mejora en la estabilidad química. Si bien, exceptuando la muestra PPdB, todas las demás muestras dan un buen comportamiento ante el ensayo de envejecimiento natural. Tan sólo las muestras REd presentan una estabilidad química ante los efectos de la luz UV y del ambiente exterior.

9.8.2 Ensayo de colorimetría

Los objetivos preseguidos en el ensayo de colorimetría eran:

> **A.** Determinar de una forma estructurada el color exacto de una muestra en el momento de la observación.
>
> **B.** Realizar un seguimiento objetivo de los cambios cromáticos.
>
> **C.** Estudio sistemático de la estabilidad cromática.
>
> **D.** Permitir elaborar un juicio cualitativo de cada una de las muestras y una previsión de su evolución en el tiempo.

A.- Gracias al empleo del espectrofotómetro que proporciona los parámetros colorimétricos y de los gráficos de reflectancia espectral se obtienen los valores exactos de los colores de cada una de las muestras durante los distintos hitos de exposición.

B.- Estos datos han proporcionado un seguimiento de cada uno de los cambios cromáticos sufridos en las muestras de pintura.

C.- El parámetro ΔE* determina la diferencia de color entre dos muestras o una misma muestra sometida a un ensayo.

	UV	UV		UV	HT	HT	AmbExt	AmbExt	AmbExt
ΔE*	PCa	REa	ΔE*	REd	PAd	PPd	PAd	PSd	REd
0,00% GO			*0,00% rGO*	*15,50*		*5,92*			*5,73*
0,50% GO			*0,50% rGO*	*8,23*	*5,57*	*5,97*	*5,19*	*5,77*	*5,71*
1,00% GO	*6,23*	*7,00*	*1,00% rGO*	*6,58*		*5,76*			

Tabla 9.49 –Diferencia de color superior a 5.

En la tabla 9.46 están reflejados todos aquellos valores iguales o superiores a 5, comprobándose que la estabilidad del color de las distintas muestras se manifiesta en mayor medida en las muestras con dopado de GO (sólo superan dos resultados frente a 45 realizados, mientras que las de refuerzo con rGO superan once frente a treinta y seis resultados).

Los datos de la reflectancia espectral determinan mejores comportamientos para el dopado con GO que con rGO, lo que supone una estabilidad química de la matriz por el apantallamiento del GO. Tan sólo la muestra de pintura PPa no muestra los mismos resultados, pero hay que tener en cuenta su rápido desprendimiento del vidrio, por lo que no se han podido analizar en mayor profundidad.

D.- Con los resultados obtenidos se puede asegurar que con el refuerzo de GO en las pinturas al agua se obtiene una mayor estabilidad química, factor fundamental para controlar las propiedades físicas de las pinturas. Quedando los porcentajes de mejora para cada una de las muestras, en función al ensayo de envejecimiento seguido, en las tablas 9.47 y 9.48.

No siendo determinantes los resultados obtenidos para la muestras dopadas con rGO.

9.8.3 Ensayo de brillo

Los objetivos para este ensayo eran:

> **A.** Determinar comparativamente en el tiempo, la evolución de la reflexión especular de las muestras de vidrio recubiertas con las distintas pinturas, sometidas a ensayos de envejecimiento.
>
> **B.** Tratamiento de datos y extracción de parámetros de comportamiento.

A.- Se ha procedido a establecer la progresión del brillo en cada una de las muestras de pintura, haciendo mayor hincapié en las muestras sometidas a los agentes exteriores y su comportamiento ante la meteorización de las pinturas. Llegando a reducirse la velocidad de la pérdida de brillo hasta en un 63,63%,

B.- Los datos han determinado la degradación superficial de las muestras, presentando alteraciones topológicas que provocan la pérdida del aglutinante superficial, siendo en mayor medida para las muestras sin reforzar, modificando la relación pigmentos/ligante y finalmente reducen el brillo superficial de las muestras.

9.8.4 Ensayo conductividad eléctrica

> **A.** Determinar la conductividad eléctrica de las muestras sin refuerzo y su evolución en las medidas de conductividad para los distintos tipos de dopado.
>
> **B.** Estudio del rango de conductividad obtenido en cada una de ellas y las posibilidades que estas presentan.

Se ha determinado la conductividad eléctrica de cada una de las muestras, no consiguiéndose unos resultados concluyentes, si bien algunas muestras mejoran su conductividad:

Paa		PCa	PSa	REd
0,5% GO	1% GO	1% GO	0,5% GO	1% rGO
24%	48%	15%	25%	3%

Tabla 9.50 –Tabla de porcentajes de mejora en la conductividad eléctrica de las muestras.

El resto de pinturas no mostraron mejoras en la conductividad, debido posiblemente a una falta de continuidad en la retícula polimérica, además de necesitar porcentajes superiores de grafeno.

9.8.5 Ensayo tinción fotocatálico

Con este ensayo se ha determinado la presencia en mayor medida de TiO_2 en las muestras de REa, lo que ha representado peores valores en su comportamiento de estabilidad química frente a la luz UV.

9.8.6 Ensayo de ángulo de contacto

En este ensayo se ha determinado la mojabilidad en la superfice de las pinturas preparadas en la experimentación.

Se comprueba que el dopado con GO o con rGO aumenta la hidrofobicidad de las superficies, excepto para las muestras de pintura PCa y PPa, que aumentan su hidrofilidad.

Llegándose a disminuciones en el trabajo de adhesión (W_{adh}) de las gotas de hasta el 30,62%, para la muestra de PSd, lo que aumenta la hidrofobicidad de las superficie.

9.8.7 Ensayo de adherencia sobre el portaobjetos ante los agentes atmosféricos

Las muestras que están sin reforzar presentan un peor comportamiento frente a las que están reforzadas con GO.

Para el caso de las muestras reforzadas con rGO, todas aguantaron la exposición a los agentes durante más de un año a excepción de la muestra de pintura PPd que se desprendió la muestra sin reforzar manteniéndose estables las reforzadas.

Las características elásticas de las láminas de GO y RGO confieren a las películas de pintura una mejor adherencia.

9.8.8 Ensayo de adherencia por enrejado

Los objetivos buscados en este ensayo son:

> **A.** Fijar las condiciones de inspección y metodología para la evaluación del grado de adherencia en las pinturas.
>
> **B.** Determinar específicamente el grado de adherencia de cada una de las pinturas, al ser separadas del sustrato de vidrio.
>
> **C.** Determinar el efecto del dopante sobre el comportamiento de las muestras sin refuerzo, análisis comparativo.

A.- Se actúa sobre aquellas tandas de muestras que no presentan escamaciones que puedan alterar el resultado, por lo que se decide emplear las muestras de referencia y las sometidas a la cámara higrotérmica, ya que no tienen defectos superficiales.

B.- En la imagen 9.5 se aprecia el grado de adherencia de cada una de las muestras, tras someterlas al ensayo.

C.- Las muestras sin reforzar se ven afectadas por el ensayo de corte por enrejado en mayor medida que las reforzadas, aunque con desprendimientos pequeños inferiores al 5% de la superficie. Pasando las muestras del grado 0 ISO al grado 1 ISO.

Grado 0 ISO/ASTM Class: 5B. Los bordes del corte están completamente lisos. Ningún fragmento de pintura se ha desprendido.

Grado 1 ISO/ASTM Class: 4B. Desprendimientos de pequeños fragmentos en la intersección de las líneas. Máximo 5% del área del corte por enrejado está afectada.

9.8.9 Ensayo de adherencia y dureza por el método del lápiz

Los objetivos buscados en este ensayo son:

> **A.** Establecer un método comparativo de la adherencia de las distintas muestras. Interpretación de datos obtenidos e influencia del dopante en el ensayo.
>
> **B.** Establecer un juicio cualitativo de cada una de las muestras y una previsión de su evolución en el tiempo.

A.- Tras realizar la prueba de rasgado por lápiz de las superficies de las pinturas se comprueba que todas mejoran su comportamiento a excepción de las pinturas con silicato en su composición, que presentan una superficie con mayor concentración de agregación de láminas lo que perjudica su resistencia.

UNE-EN ISO 15184:2012	Paa	PAd	PCa	PPa	PPd	PSa	PSd	REa	REd
0%	H	2H	9B	4H	6H	4H	HB	H	2H
0,5%	H	4H	9B	6H	6H	HB	9B	H	6H
1%	H	6H	9B	6H	6H	4B	9B	H	6H

Tabla 9.51 –Tabla de durezas superficiales en función de la dureza del lápiz empleado para el rasgado de la película.

B.- Se aprecia en la tabla 9.51 como para algunas muestras la mejora es de hasta dos grados para la norma UNE-EN ISO 15184:2012. La pérdida de adherencia de las pinturas es lineal, tanto en las muestras reforzadas como en las no reforzadas, manteniéndose constante en el tiempo. Los buenos resultados de adherencia facilitan el empleo de estas pinturas como barreras protectoras (v.g.- corrosión).

		Paa	Pad	PAa	PAd	PCa	PCd	PPa	PPd	PSa	PSd	REa	REd
Cámara UV	L*	○	–	–	•	○	–	○	•	○	•	◯	◯
	a*	○	–	–	○	○	–	○	○	○	○	○	○
	b*	◯	–	–	•	○	–	◯	•	○	•	·	◯
	ΔE*	◯	–	–	•	•	–	◯	•	○	•	·	○
	C*	◯	–	–	•	○	–	◯	•	○	•	•	○
	h°	◯	–	–	•	○	–	◯	•	○	•	·	○
Cámara HT	L*	◯	–	–	◦	○	–	○	◦	◦	◦	◦	◦
	a*	○	–	–	•	○	–	○	◦	○	•	○	•
	b*	○	–	–	•	○	–	○	◦	○	•	○	•
	ΔE*	○	–	–	•	○	–	○	◦	○	•	○	•
	C*	○	–	–	•	○	–	○	◦	○	•	○	•
	h°	○	–	–	•	○	–	○	◦	○	•	○	•
Ambiente exterior	L*	○	–	–	•	○	–	○	◦	○	•	○	○
	a*	○	–	–	◦	○	–	○	◦	○	◦	○	○
	b*	○	–	–	◦	○	–	○	◦	○	◦	○	○
	ΔE*	○	–	–	◦	○	–	○	◦	○	◦	○	◦
	C*	○	–	–	◦	○	–	○	◦	○	◦	○	◦
	h°	○	–	–	◦	○	–	○	◦	○	◦	○	◦
Colorimetría	UV	◯	–	–	•	○	–	◯	•	○	•	·	○
	HT	○	–	–	•	○	–	○	•	○	•	○	•
	AE	○	–	–	◦	○	–	○	◦	○	◦	○	◦
Reflectancia espectral difusa	UV	◯	–	–	•	○	–	◯	•	○	•	·	○
	HT	○	–	–	•	○	–	○	•	○	•	○	•
	AE	○	–	–	◦	○	–	○	◦	○	◦	○	◦
Brillo	UV	◦	–	–	◦	◦	–	◦	◦	◦	◦	◦	◦
	HT	◦	–	–	◦	◦	–	◦	◦	◦	◦	◦	◦
	AE	○	–	–	○	○	–	○	○	○	○	◯	○
Conductividad eléctrica		○	–	–	•	○	–	•	•	○	•	•	○
Tinción fotocatalítica		◯	–	–	○	○	–	○	○	○	○	•	○
Ángulo de contacto		○	–	–	○	◦	–	◦	○	○	◯	○	○
Adherencia amb. exterior		○	–	–	○	○	–	○	○	○	○	○	○
Adherencia enrejado		○	–	–	○	○	–	○	○	○	○	○	○
Adherencia lápiz		○	–	–	○	○	–	○	○	·	·	○	○
		Paa	Pad	PAa	PAd	PCa	PCd	PPa	PPd	PSa	PSd	REa	REd

Paa - Pintura acrílica al agua
Pad - Pintura acrílica con disolvente orgánico
PAa - Pintura alquídica al agua
PAd - Pintura alquídica con disolvente orgánico
PCa - Pintura a la cal al agua
PCd - Pintura a la cal con disolvente orgánico
PPa - Pintura de poliuretano al agua
PPd - Pintura de poluretano con disolvente orgánico
PSa - Pintura de silicato al agua
PSd - Pintura de silicato con disolvente orgánico
REa - Resina epoxi al agua
REd - Resina epoxi con disolvente orgánico

◯ comportamiento excelente
○ comportamiento muy bueno
◦ comportamiento bueno
• comportamiento malo
· comportamiento pésimo

Tabla 9.52 –Diagrama de las distintas propiedades de cada una de las muestras de pinturas.

La pintura que más destaca por la mejora de propiedades, en términos generales, es la Paa seguida de la PPa. En general las pinturas al agua reforzadas con GO presentan buenas propiedades ante todos los resultados, a excepción de la REa ante la los efectos de la luz UV. Las pinturas con disolvente orgánico reforzadas con rGO presentan el mismo buen comportamiento ante los ensayos mecánicos que las pinturas al agua reforzadas con GO.

9.9 REFERENCIAS

9.1 – AGLAN, H., CALHOUN, M., ALLIE, L. Effect of UV and hygrothermal aging on the mechanical performance of polyurethane elastomers. *Journal of applied polymer science*, 2008, vol. 108, nº 1, p. 558-564.

9.2 - BARTHLOTT, W., NEINHUIS, C. Purity of the sacred lotus, or escape from contamination in biological surfaces. *Planta*, 1997, vol. 202, nº 1, p. 1-8.

9.3 - BOSE, S., KUILA, T., UDDIN, M.E., et al. In-situ synthesis and characterization of electrically conductive polypyrrole/graphene nanocomposites. *Polymer*, 2010, vol. 51, nº 25, p. 5921-5928.

9.4 - CASSIE, A.B.D., BAXTER, S. Wettability of porous surfaces. *Transactions of the Faraday Society*, 1944, vol. 40, p. 546-551.

9.5 -EARL, J.S., SHENOI, R.A. Hygrothermal ageing effects on FRP laminate and structural foam materials. *Composites Part A: Applied science and manufacturing*, 2004, vol. 35, nº 11, p. 1237-1247.

9.6 - FAUCHEU, J., WOOD, K.A., SUNG, L.P., et al. Relating gloss loss to topographical features of a PVDF coating. *JCT research*, 2006, vol. 3, nº 1, p. 29-39.

9.7 – FEKETE, É., LENGYEL, B. Accelerated testing of waterborne coatings. *Progress in organic coatings*, 2005, vol. 54, nº 3, p. 211-215.

9.8 – KAUR, G., ADHIKARI, R., CASS, P., et al. Electrically conductive polymers and composites for biomedical applications. *RSC Advances*, 2015, vol. 5, nº 47, p. 37553-37567.

9.9 – LIANG, J., WANG, Y., HUANG, Y., et al. Electromagnetic interference shielding of graphene/epoxy composites. *Carbon*, 2009, vol. 47, nº 3, p. 922-925.

9.10 – NURAJE, N., KHAN, S.I., MISAK, H., et al. The Addition of Graphene to Polymer Coatings for Improved Weathering. *ISRN Polymer Science*, 2013, vol. 2013.

9.11 – PAPPAS, S.P. Weathering of coatings-formulation and evaluation. *Progress in organic coatings*, 1989, vol. 17, nº 2, p. 107-114.

9.12 – PERRIN, F.X., IRIGOYEN, M., ARAGON, E., et al. Evaluation of accelerated weathering tests for three paint systems: a comparative study of their aging behaviour. *Polymer degradation and stability*, 2001, vol. 72, nº 1, p. 115-124.

9.13 – RAGHU, A.V., LEE, Y.R., JEONG, H.M., et al. Preparation and physical properties of waterborne polyurethane/functionalized graphene sheet nanocomposites. *Macromolecular Chemistry and Physics*, 2008, vol. 209, nº 24, p. 2487-2493.

9.14 – SAN ANDRÉS, M., CHÉRCOLES, R., DE LA ROJA, J.M., et ál. Factores responsables de la degradación química de los polímeros. Efectos provocados por la radiación lumínica sobre algunos materiales utilizados en Conservación de objetos patrimoniales. Primeros resultados. *Proceedings XI Jornada de Conservación de Arte Contemporáneo (GEIIC)*, Madrid, 2010, p. 331-338.

9.15 – SCHWEIGGER, E. Manual de pinturas y recubrimientos plásticos. *Ediciones Díaz de Santos*, 2005.

9.16 – TORRENT, J., ANTÓ, J. Medida del ángulo de contacto en materiales ópticos. *Ver y Oir*, 2007, vol. 24, nº 212, p. 6-10.

9.17 – UNE-EN ISO. Pinturas y barnices. Determinación del brillo especular de películas de pintura no metálicas a 20º, 60º y 85º. 2813: 2015.

9.18 – UNE-EN ISO. Pinturas y barnices. Comparación visual del color de pinturas. 3668:2002.

9.19 – UNE-EN ISO. Pinturas y barnices. Evaluación de la degradación de los recubrimientos. Designación de la intensidad, cantidad y tamaño de los tipos más comunes de defectos. Parte 5: Evaluación del grado de descamación. 4628-5:2003.

9.20 – UNE-EN ISO. Pinturas y barnices. Iluminación y procedimiento para las evaluaciones visuales de los recubrimientos. 13076:2012.

9.21 – WENZEL, R.N. Resistance of solid surfaces to wetting by water. *Industrial & Engineering Chemistry*, 1936, vol. 28, no 8, p. 988-994.

9.22 – ZHANG, H.B., ZHENG, W.G., YAN, Q., et al. Electrically conductive polyethylene terephthalate/graphene nanocomposites prepared by melt compounding. *Polymer*, 2010, vol. 51, nº 5, p. 1191-1196.

CONCLUSIONES . 10

"Saber y saberlo demostrar, es valer dos veces."

Baltasar Gracián

Consideraciones sobre el capítulo

Los ensayos realizados han estado encaminados a determinar los distintos cambios en las propiedades de las pinturas, con el objeto de cuantificar cómo afecta el grafeno en su adición. Para ello se ha desglosado la experimentación en apartados específicos, recogidos en el capítulo 9 y analizándolos por separado, por lo que en este capítulo se obtienen conclusiones de forma global.

El GO y el rGO se añadieron en diferentes porcentajes a las pinturas para exteriores de la edificación, agrupando el refuerzo de GO con aquellas pinturas cuyo disolvente era el agua y el refuerzo rGO en aquellas que utilizaban un disolvente orgánico. Posteriormente se llevaron a cabo distintos ensayos para comprobar la variación en las propiedades de los recubrimientos y los procesos de degradación sufridos. Las muestras para los ensayos se prepararon con pequeños porcentajes en peso de refuerzo, tanto de GO como de rGO.

Las pruebas confirmaron la hipótesis de obtener, a través del grafeno, una nueva envolvente arquitectónica. Se consigue una mejor estabilidad química y del color en las pinturas al doparlas con GO, obteniendo resultados dispares para su refuerzo con rGO. Actúan estos refuerzos en la matriz como un apantallamiento ante el ataque de los distintos agentes atmosféricos.

La estabilidad química de las pinturas garantiza, además de una adecuada conservación del color del recubrimiento, la protección del sustrato. De esta manera, impide el agrietamiento de la película y la pérdida de adhesión al soporte.

Se demuestra con esta investigación una mejora al comportamiento ante la luz UV, los ciclos higrotérmicos y los agentes atmosféricos en el caso de las pinturas al agua reforzadas con pequeños porcentajes de GO. Esta mejora implica prolongar su vida útil.

Se consiguió, también, un descenso en la velocidad de pérdida de brillo, un aumento de la hidrofobicidad, a través del aumento de la tensión superficial de las pinturas, una mejor adherencia al sustrato frente a los agentes atmosféricos y un mejor comportamiento ante el desgaste por rozamiento, por la propiedades de elasticidad y de resistencia que aportan tanto las láminas de GO como las de rGO, lo que supone obtener envolventes más estables y resistentes.

Las pinturas que mejoraron prácticamente en todos los ensayos son la Paa seguida de la PPa. Dando buenos resultados todas las pinturas al agua reforzadas con GO para todos los ensayos, excepto para el comportamiento de la REa ante la luz UV.

Con el desarrollo de la investigación se determina como con pequeños porcentajes de refuerzo, estos son suficientes para lograr una modificación favorable de las propiedades, debido a la relación área/volumen de los nanomateriales empleados, además de conseguir una técnica fácil de aplicación, rentable, escalable y de fácil manejo.

APORTACIONES . 11

"La inteligencia consiste no sólo en el conocimiento, sino también en la destreza de aplicar los conocimientos en la práctica."

Aristóteles

Consideraciones sobre el capítulo

Durante el desarrollo de la tesis, su análisis y el procesamiento de las conclusiones, se han sucedido hitos que han supuesto grandes aclaraciones al planteamiento inicial realizado y que suponen una ayuda para futuros trabajos relacionados con las pinturas o con la aplicación de derivados del grafeno en ellas. Estos hitos observados y estudiados en el transcurso de la investigación han sido, tanto de tipo terminológico, de tipo experimental, como de tipo práctico.

La nanotecnología se está abriendo camino en todas las áreas de la ciencia, la arquitectura no es ajena a este progreso y con esta tesis se abre una línea de investigación que permite afrontar nuevas posibilidades a las aplicaciones clásicas de las pinturas, con una metodología fácil y una optimización de las propiedades.

Las conclusiones obtenidas a partir de los ensayos y la investigación realizada, permiten desarrollar unas pinturas multifuncionales, donde las propiedades intrínsecas de las que parten se ven mejoradas, añadiendo otras nuevas, además de ser compatibles entre sí. Esta experimentación compatibiliza la actual nanotecnología con la arquitectura, generando una nueva envolvente arquitectónica tecnológicamente avanzada.

Durante el desarrollo de la investigación se han producido varios hitos que suponen una clara aportación de la tesis y un complemento a las conclusiones finales.

ASPECTOS TERMINOLÓGICOS

ASPECTOS EXPERIMENTALES

ASPECTOS PRÁCTICOS

11.1 ASPECTOS TERMINOLÓGICOS

Los avances de la ciencia conlleva la aparición de una gran cantidad de conceptos nuevos, siendo necesario que la comunicación transmitida sea rápida, fluida y eficaz, exigiendo que la terminología empleada por todos los agentes que intervienen dentro de un mismo sector sea exacta con el lenguaje en el que se efectúa dicha transferencia, por lo que se hace necesario que las denominaciones queden reguladas y estandarizadas. Es imprescindible, por tanto, el homogeneizar y armonizar el vocabulario científico y técnico con el fin de imposibilitar cualquier ambigüedad en el uso de los términos empleados, ahorrando en muchas ocasiones recursos a la hora de transmitir la comunicación de forma eficaz (Pérez, 2002; Palomar, 2006).

11.1.1 Grafeno

En el transcurso de la compilación de información del estado de la cuestión y los temas generales del grafeno y de las pinturas, se han observado algunos términos que pueden llevar a confusión. De esta manera las variantes que existen del grafeno, por su novedad, conducen a error, ya que para los mismos productos existen diferentes designaciones en el mundo científico, lo que ocasiona una falta de precisión en la documentación existente dentro de las publicaciones.

Con la reciente sintetización del grafeno, se han multiplicado las investigaciones y publicaciones de carácter científico en todo el mundo, lo que ha originado que la designación para las distintas variantes del grafeno no se hayan consesuado, suponiendo un problema a la hora de comprender y analizar los resultados obtenidos.

El grafito presenta una complejidad y un gran número de estructuras combinadas por su facilidad a la hora de aceptar compuestos intercalados entre sus láminas. Estas mismas combinaciones se producen en el grafeno, por lo que dependiendo de los autores, estos hacen o no mención a las antiguas designaciones, confundiéndolas con las estructuras actuales, lo que provoca una falta de coherencia en la nomenclatura empleada.

De esta manera las láminas de óxido de grafito presentan la misma composición química que las láminas de óxido de grafeno, pero con una estructura distinta, ya que estas últimas se encuentran separadas unas de otras, lo que les confiere propiedades distintas, sin embargo existen publicaciones donde se confunden estos términos. Incluso se da la circunstancia que para designar al óxido de grafeno reducido se emplean términos tan distintos como grafeno funcionalizado (*graphene functionalized*), grafeno químicamente modificado (*chemically modified graphene*), grafeno transformado químicamente (*chemically converted graphene*) y grafeno reducido (*reduced graphene*) (Eda y Chhowalla, 2010).

También existe un uso excesivo de la palabra grafeno como una misma designación para muchos materiales de base carbono y de estructura bidimensional, pero las variables que deben considerarse en estas designaciones, deberían contener la composición química, la estructura cristalina, el grosor, las dimensiones superficiales y su distribución, debiendo quedar estos parámetros claramente definidos.

En esta tesis se han expuesto la mayoría de las variaciones de materiales obtenidos a partir del grafeno, dejando claras las diferencias entre ellos, para ello se ha hecho un estudio sobre la terminología usada actualmente y sobre artículos que señalan este tipo de errores (Boehm et ál., 1994; Bianco et ál., 2013).

11.1.2 Pintura

Dentro de la terminología de la pintura, ocurre algo parecido, que términos que pudieran parecer sinónimos tienen connotaciones distintas en la propia normativa española y con respecto a otros países de nuestro entorno.

Hay que pensar en el númeroso grupo de usuarios que no tienen una preparación técnica dentro del mundo de la pintura, por lo que una nomenclatura clara y precisa se hace necesaria para evitar una mala aplicación de los productos.

11.1.2.1 Carga/extendedor

De esta manera el binomio carga/extendedor puede llevar a error y confundirse ambos términos. El término carga está en desuso, debido a que actualmente estas sustancias no cumplen, en general, con el mismo fin que antes. Las cargas se usaban para abaratar los pigmentos sin mayor importancia técnica. Actualmente siguen cumpliendo con este fin, pero también con otros, como aditivo antifloculante en los pigmentos (para obtener efectos anacarados) o como aditivo extendedor (designándose como pigmentos extendedores) (Palet i Casas, 2002). Esto provoca su confusión con otros términos.

Las cargas se diferencian de los pigmentos por su índice de refracción, siendo muy bajo en las primeras, no aportando color (Schweigger, 2005).

La normativa española asimila carga con pigmento extendedor, lo que puede generar confusión en las aplicaciones finales del producto (los aplicadores, por lo general, no tienen un profundo conocimiento técnico o químico del producto), ya que si bien todas las cargas tienen un coeficiente de refracción, este no tiene porqué ser elevado ni tener consideración de pigmento.

En el capítulo 5 de esta tesis se ha separado y definido los distintos conceptos existentes dentro de la composición de la pintura, de esta manera se define carga en la página 109 de la tesis:

"componente inerte de la pintura, que se presentan como materia sólida en forma de polvo y su función es la de dar cuerpo, disminuir el brillo y crear una porosidad adecuada, que permite la transpirabilidad del sustrato, abaratando el costo final de la pintura"

mientras que el término extendedor se designa en la página 110 como:

"El término inglés extender, designa a un aditivo o elemento de la composición de las pinturas que aumenta, amplifica, agranda y desarrolla alguna propiedad, aunque fundamentalmente está asociado al poder cubriente y a la distribución de los pigmentos"

Por lo que un extendedor, sería una carga que mejora las propiedades de la pintura, actuando como un pigmento inactivo (es decir, sin aportar propiedades ópticas) o como una carga funcional que mejora el poder cubriente de las pinturas y la distribución de los pigmentos dentro de la matriz.

Según algunos autores los extendedores se diferencian de la carga, en que las cargas, son por lo general de forma esférica o nodular mientras que los extendedores suelen ser de forma laminar o acicular favoreciendo una distribución más uniforme de los pigmentos (Gabaldón, 2016).

Sin embargo, la norma ISO 4618:2014 define carga (extendedor) como:

"material en forma pulverulenta o granular, insoluble en el vehículo y que se utiliza para modificar o influir en ciertas propiedades físicas"

y en la norma ISO 3262-1:1997 define pigmento extendedor como:

"material en forma granular o en forma de polvo, prácticamente insoluble en el medio de suspensión y empleado como constituyente en las pinturas, para modificar o influir sobre ciertas propiedades físicas"

Como se ve ambas definiciones de la norma son muy similares, lo que termina uniendo a tres conceptos distintos en una misma designación (carga/extendedor/pigmento).

Si bien un mismo material puede cumplir la función de carga y extendedor, tradicionalmente no ha sido así y se deben conocer claramente las diferencias.

11.1.2.2 Secado/curado

Los términos secado/curado habitualmente se confunden como sinónimos, dando lugar a malas aplicaciones por no conocer las diferencias que existen entre ambos. Mientras que el término secado implica una evaporación del disolvente empleado en la composición de la pintura, hasta que la superficie de la misma pierde la pegajosidad inicial, el término curado significa una total estabilidad en la reacción química producida durante la exposición al oxígeno del ambiente, consiguiéndose una firmeza microestructural de la película aplicada, lo que no viene a ser lo mismo.

En el capítulo 5 (Pintura) de la tesis se definen ambos conceptos y en el capítulo 8 (Ensayos) se profundiza sobre la importancia de la diferencia entre los tiempos de secado y curado.

11.1.2.3 Resina

El concepto de resina no provoca confusión, aunque es un término que se utiliza con poca precisión. Es un material que define a una sustancia sólida de consistencia pastosa obtenida de forma natural como un producto que fluye de diversas plantas. Al utilizarse como compuesto principal de numerosas pinturas, en forma de aglutinante, y con la llegada de ligantes poliméricos obtenidos de forma sintética, estos productos pasaron a designarse también como resinas, aunque su obtención conllevaba procesos distintos.

Para distinguirlos se usa la connotación de resina natural o resina sintética, aunque generalmente se agrupan todas bajo el término de resinas., produciéndose finalmente una sinécdoque, identificando el todo por una de sus partes, pasando a ser el término de resina el que designe directamente a la propia pintura (v.g.- resina epoxi).

Este uso está muy extendido, empleándose tanto en ámbitos científicos, como técnicos, como de usuario, estando totalmente aceptada esta terminología para algunas pinturas.

11.2 ASPECTOS EXPERIMENTALES

Además de las conclusiones observadas en el capítulo 10 de la tesis, durante el proceso de preparación de las muestras y su experimentación, se han observado varios hechos claves que convienen ser señalados y suponen una recomendación para futuras investigaciones y aplicaciones técnicas.

11.2.1 Procesabilidad de las pinturas

El desarrollo de la experimentación ha determinado un método de homogeneización del GO y del rGO en el que se obtenían refuerzos estables mediante el baño por ultrasonidos combinado con la agitación mecánica.

Dentro del transcurso de la elaboración y la aplicación de las pinturas se efectúa el paso fundamental de la homogeneización, que como quedó explicado en el capítulo 8 de la presente tesis, consistía en un proceso de tres fases:

agitación + baño de ultrasonidos + agitación

Este proceso de homogeneización supone un sistema de fácil aplicación y escalabilidad para posteriores aplicaciones industriales, garantizando una mezcla continua, homogénea y segura, al ser fácilmente aplicable a prácticamente cualquier tipo de pintura.

Incluso se propone en el capítulo 12 (futuras líneas de investigación) la posibilidad de combinar ambos métodos de homogeneización para mejorar dicho proceso, haciéndolo más rápido, lo que englobaría a aquellas pocas pinturas que no superaron el proceso.

NOTA .- Se ha comprobado que este método, sin embargo, no es adecuado para pinturas con un elevado nivel de tixotropía.

11.2.2 Futuras investigaciones

El tiempo de curado de las pinturas, al ser distinto para cada composición, implica ser conservador a la hora de considerar este factor y que realizar una experimentación dentro de este espacio de tiempo implica obtener resultados no válidos, ya que no reflejan los auténticos valores iniciales de las muestras.

En el caso concreto de esta tesis hubo que repetir todo el proceso de preparación de muestras por este hecho, ya que se comprobaba que los datos iniciales de las muestras variaban de día en día, estabilizándose la última muestra a los 45 días. Período de tiempo que supuso el inicio real de la experimentación.

11.3 ASPECTOS PRÁCTICOS

11.3.1 Fácil aplicabilidad

El sustrato de vidrio si bien no aportaba más variables a la experimentación, reducía el número de ensayos que poder realizar, al limitar a muchos de ellos por su fragilidad.

Se ha demostrado que la aplicación de este tipo de pinturas no pide grandes exigencias al sustrato, no teniendo que hacer una preparación previa del mismo, pudiendo aplicarse las pinturas con brocha, rodillo o pistola, puesto que se adhiere fácilmente al vidrio, incluso siendo este un sustrato nada poroso e isótropo, aumentando el poder cubriente de las pinturas y el rendimiento mismo de las pinturas al aumentar el contenido de sólidos.

11.3.2 Abaratamiento costes de mantenimiento

Las propiedades obtenidas mejoran la estabilidad mecánica y del color de las pinturas reforzadas, lo que se traduce en un menor coste de mantenimiento, factor importante en las pinturas para exteriores, por el elevado coste de los medios auxiliares utilizados.

11.3.3 Proyección de la experimentación

Las pinturas al agua son el futuro del mundo de los recubrimientos debido a las continuas restricciones que las distintas normativas van acotando al empleo de los COVs, con el fin de obtener productos que generen calidad medioambiental, pero esta progresiva sustitución sólo se puede contemplar si se mantienen los párametros de calidad de las pinturas.

Los problemas que plantean las pinturas al agua, como su comportamiento reológico y la sensibilidad que tienen a las condiciones de aplicación, que luego van a afectar al brillo y la adherencia de las pinturas, hacen que no sean las escogidas por los aplicadores (Vink et ál., 1995). Por lo que los buenos resultados de dispersión obtenidos en el ensayo del zetámetro para el GO, abre un campo a su aplicación prácticamente en todas las pinturas.

De hecho, las pruebas realizadas sobre las pinturas al silicato, de la que no se tenían datos en ninguna publicación científica, ni de productos existentes en el mercado, en el que dicha pintura se combinara con alguna variante del grafeno. Ha dado unos resultados favorables durante la experimentación, lo que abre la posibilidad de estudiar cualquier otro tipo de pintura al agua y comprobar sus opciones de mejora.

Finalmente la tesis engloba un amplio estudio y recopilación de investigaciones desarrolladas sobre las posibilidades nanotecnológicas, no sólo del empleo como aditivo del grafeno y sus variantes, su grado de compatibilidad con los distintos polímeros, sino también de aquellas posibilidades tecnológicamente avanzadas que ofrecen en distintos campos de la ciencia.

11.4 REFERENCIAS

11.1 – BIANCO, A., CHENG, H.M., ENOKI, T., et al. All in the graphene family–a recommended nomenclature for two-dimensional carbon materials. *Carbon*, 2013, vol. 65, p. 1-6.

11.2 – BOEHM, H.P., SETTON, R., STUMPP, E. Nomenclature and terminology of graphite intercalation compounds (IUPAC Recommendations 1994). *Pure and Applied Chemistry*, 1994, vol. 66, nº 9, p. 1893-1901.

11.3 - EDA, G., CHHOWALLA, M. Chemically derived graphene oxide: towards large-area thin-film electronics and optoelectronics. *Advanced materials*, 2010, vol. 22, nº 22, p. 2392-2415.

11.4 - GABALDÓN, J. Formulación de pinturas y aplicaciones. 2016.

11.5 - PALET I CASAS, A. Tratado de Pintura: color, pigmentos y ensayo. *Edicions Universitat Barcelona*, 2002.

11.6 - PALOMAR, V. La normalización terminológica. *Tonos digital: Revista electrónica de estudios filológicos*, 2006, nº 11, p. 3.

11.7 - PÉREZ HERNÁNDEZ, C. Explotación de los córpora textuales informatizados para la creación de bases de datos terminológicas basadas en el conocimiento. *Estudios de lingüística del español*, 2002, nº 18, p. 1.

11.8 - SCHWEIGGER, E. Manual de pinturas y recubrimientos plásticos. *Ediciones Díaz de Santos*, 2005.

11.9 - UNE-EN ISO. Pigmentos extendedores para pinturas. Especificaciones y métodos de ensayo. Parte 1: Introducción y métodos generales de ensayo. 3262-1:1997.

11.10 - UNE-EN ISO. Pinturas y barnices: términos y definiciones. 4618:2014.

11.11 - VINK, P., KOSTER, T.P.M., FONTIJN, H.F.N., et al. UV stability of water-borne acrylic coatings. *Polymer degradation and stability*, 1995, vol. 48, nº 1, p. 155-160.

FUTURAS LÍNEAS DE INVESTIGACIÓN . 12

"Después de escalar una montaña muy alta, descubrimos que hay otras muchas montañas por escalar."

Nelson Mandela

Consideraciones sobre el capítulo

Los aspectos fundamentales del trabajo desarrollado, suponen un avance en la comprensión de los procesos de interacción entre las pinturas y el grafeno. Como ha quedado comprobado, estos aspectos desarrollan diversas soluciones a las posibilidades de algunos materiales de la construcción, pero también en otras aplicaciones ajenas a la arquitectura.

El estudio realizado sobre la aplicación del grafeno y sus variantes en las pinturas exteriores de los edificios, abre las puertas a nuevas posibilidades de investigación en las pinturas aplicadas an la arquitectura pero también ofrece otras posibles líneas de investigación aplicables a toda la envolvente arquitectónica y a otras soluciones constructivas.

> **FUTURAS LÍNEAS DE INVESTIGACIÓN APLICADAS A LAS PINTURAS**
>
> **FUTURAS LÍNEAS DE INVESTIGACIÓN APLICADAS A LA ENVOLVENTE ARQUITECTÓNICA**

12.1 F.L.I. APLICADAS A LAS PINTURAS

Durante la experimentación han surgido situaciones que pueden suponer nuevas oportunidades de investigación y desarrollo, cada paso dado y cada proceso seguido pueden ser objeto de mejora.

Desde los materiales escogidos para su investigación (ampliando a aquellas pinturas o barnices que no tienen una investigación o un producto en el mercado que las respalde, como el caso de la pintura al silicato), su mezcla con variantes del grafeno (tan sólo se han escogido dos de las decenas que existen), los procesos de homogeneización (utilizar otros métodos distintos o combinación de ellos, mejorando resultados y rapidez), etc.

El desarrollo del estado de la cuestión y la propia investigación ha supuesto encontrar estudios que ya desarrollan estas posibilidades.

Se están realizando investigaciones para conseguir dispersiones estables de GO en disolventes orgánicos, lo que abriría una puerta a su mezcla en otro tipo de pinturas que no usen exclusivamente el agua como disolvente (Paredes et ál., 2008).

Los resultados de conductividad eléctrica no fueron concluyentes consiguiéndose mejoras sólo en algunas muestras, debido a una falta de red interna por utilizar bajos niveles de refuerzo, ya que se utilizaba para la experimentación pinturas blancas y mayor porcentaje de dopante hubiera modificado mucho el color de partida, pero si este no es el caso, es decir, si se van a utilizar colores oscuros donde la influencia del aditivo no suponga ningún rechazo en la elección de la pintura, se podrían conseguir pinturas con posibilidades antiestáticas y de apantallamiento electromagnético.

Existe otra línea de investigación sobre pinturas anti-incrustantes como protectoras de estructuras submarinas, mediante el empleo de láminas de GO que refuerzan resinas alquídicas (Krishnamoorthy et ál., 2014).

12.2 F.L.I. APLICADA A LA ENVOLVENTE ARQUITECTÓNICA

El enfoque multifacético que ofrece la nanotecnología y en concreto el grafeno y sus variantes, nos permiten poder desarrollar futuras líneas de investigación sobre la envolvente arquitectónica.

En la investigación realizada para el artículo "Nanosurface design with antibacterial properties: graphene" (recogido en el capítulo 15 de la presente Tesis), se estudian las posibilidades que ofrece el grafeno en su aplicación sobre superficies sensibles a las bacterias. Ofreciendo grandes posibilidades de aplicación en superficies de materiales, nos proporciona una magnífica mejora en los diseños empleados en algunos acabados, como pueden ser quirófanos y espacios sensibles a la posible transmisión de patógenos que afecten a la salud de los usuarios, tanto pacientes como personal clínico.

12.3 CONCLUSIONES DE FUTURAS LÍNEAS DE INVESTIGACIÓN

Son muchas las posibilidades de mejora que ofrece el grafeno en numerosos campos de investigación, apareciendo nuevas líneas de investigación casi a diario.

Agrupando las que propone la presente tesis en las siguientes:

- Ampliación de la tipología de pinturas sobre las que estudiar las mejoras en el comportamiento con refuerzo de láminas de grafeno.

- Estudio de la posible aplicación de otras variantes de grafeno y su compatibilidad con los aglutinantes de las pinturas.

- Mejora de los procesos de homogeneización. Durante el desarrollo de la experimentación no todas las pinturas superaron este proceso por lo que un estudio más exhaustivo sobre este aspecto nos puede facilitar ampliar el espectro de pinturas a mejorar.

- Estudio del comportamiento cromático y mecánico de las pinturas aplicadas sobre otros soportes distintos del vidrio.

- Estudio de la mejora de otras propiedades en las pinturas con el refuerzo de láminas de grafeno, como las propiedades antibacterianas, anticorrosión, apantallamiento electromagnético, fotocatálisis, etc.

12.4 REFERENCIAS

12.1 – ALVI, F., RAM, M.K., BASNAYAKA, P.A., et al. Graphene–polyethylenedioxythiophene conducting polymer nanocomposite based supercapacitor. *Electrochimica Acta*, 2011, vol. 56, nº 25, p. 9406-9412.

12.2 – ANG, P.K., CHEN, W., WEE, A.T.S., et al. Solution-gated epitaxial graphene as pH sensor. *Journal of the American Chemical Society*, 2008, vol. 130, nº 44, p. 14392-14393.

12.3 – BABAK, F., ABOLFAZL, H., ALIMORAD, R., et al, Preparation and mechanical properties of graphene oxide: cement nanocomposites, *The Scientific World Journal*, vol. 2014, 2014.

12.4 - BASNAYAKA, P.A., RAM, M.K., STEFANAKOS, E.K., et al. Supercapacitors based on graphene–polyaniline derivative nanocomposite electrode materials. *Electrochimica Acta*, 2013, vol. 92, p. 376-382.

12.5 - BLAKE, P., BRIMICOMBE, P.D., NAIR, R.R., et al. Graphene-based liquid crystal device. *Nano letters*, 2008, vol. 8, nº 6, p. 1704-1708.

12.6 - BORTZ, D.R., HERAS, E.G., MARTIN-GULLON, I. Impressive fatigue life and fracture toughness improvements in graphene oxide/epoxy composites. *Macromolecules*, 2011, vol. 45, nº 1, p. 238-245.

12.7 – CHEN, D., FENG, H., LI, J. Graphene oxide: preparation, functionalization, and electrochemical applications. *Chemical reviews*, 2012, vol. 112, nº 11, p. 6027-6053.

12.8 – CHENG, Z., LI, Q., LI, Z., et al. Suspended graphene sensors with improved signal and reduced noise. *Nano letters*, 2010, vol. 10, nº 5, p. 1864-1868.

12.9 – CHO, J., BOCCACCINI, A.R., SHAFFER, M.S.P. Ceramic matrix composites containing carbon nanotubes. *Journal of Materials Science*, 2009, vol. 44, nº 8, p. 1934-1951.

12.10 – CHUAH, S., PAN, Z., SANJAYAN, J.G., et al. Nano reinforced cement and concrete composites and new perspective from graphene oxide. *Construction and Building Materials*, 2014, vol. 73, p. 113-124.

12.11 – DUAN, W. Graphene oxide reinforced concrete, *Monash University, Australia*, 2012.

12.12 – ESWARAIAH, V., BALASUBRAMANIAM, K., RAMAPRABHU, S. Functionalized graphene reinforced thermoplastic nanocomposites as strain sensors in structural health monitoring. *Journal of Materials Chemistry*, 2011, vol. 21, nº 34, p. 12626-12628.

12.13 – GOGOI, P., BORUAH, R., DOLUI, S.K. Jatropha curcas oil based alkyd/epoxy/graphene oxide (GO) bionanocomposites: Effect of GO on curing, mechanical and thermal properties. *Progress in Organic Coatings*, 2015, vol. 84, p. 128-135.

12.14 – GÓMEZ, H., RAM, M.K., ALVI, F., et al. Graphene-conducting polymer nanocomposite as novel electrode for supercapacitors. *Journal of Power Sources*, 2011, vol. 196, nº 8, p. 4102-4108.

12.15 – GONG, K., PAN, Z., KORAYEM, A.H., et al. Reinforcing effects of graphene oxide on portland cement paste. *Journal of Materials in Civil Engineering*, 2014, vol. 27, nº 2, p. A4014010.

12.16 – GONÇALVES, G., MARQUES, P.A.A.P., BARROS-TIMMONS, A., et al. Graphene oxide modified with PMMA via ATRP as a reinforcement filler. *Journal of Materials Chemistry*, 2010, vol. 20, nº 44, p. 9927-9934.

12.17 – KARIMI, L., YAZDANSHENAS, M., KHAJAVI, R., et al. Using graphene/TiO2 nanocomposite as a new route for preparation of electroconductive, self-cleaning, antibacterial and antifungal cotton fabric without toxicity. *Cellulose*, 2014, vol. 21, nº 5, p. 3813-3827.

12.18 – KHAN, U., MAY, P., PORWAL, H., et al. Improved adhesive strength and toughness of polyvinyl acetate glue on addition of small quantities of graphene. *ACS applied materials & interfaces*, 2013, vol. 5, nº 4, p. 1423-1428.

12.19 – KIM, H., ABDALA, A.A., MACOSKO, C.W., et al, Graphene/polymer nanocomposites, *Macromolecules Perspective*, 2010, vol. 43, nº16, p. 6515-6530.

12.20 – KIM, H., MIURA, Y., MACOSKO, C.W. Graphene/polyurethane nanocomposites for improved gas barrier and electrical conductivity. *Chemistry of Materials*, 2010, vol. 22, nº 11, p. 3441-3450.

12.21 – KRISHNAMOORTHY, K., JEYASUBRAMANIAN, K., PREMANATHAN, M., et al. Graphene oxide nanopaint. *Carbon*, jun 2014, vol 72, p. 328-337.

12.22 – KUILLA, T., BHADRA, S., YAO, D., et al. Recent advances in graphene based polymer composites. *Progress in polymer science*, 2010, vol. 35, nº 11, p. 1350-1375.

12.23 – LIANG, J., WANG, Y., HUANG, Y., et al. Electromagnetic interference shielding of graphene/epoxy composites. *Carbon*, 2009, vol. 47, nº 3, p. 922-925.

12.24 – LIAO, S.H., LIU, P.L., HSIAO, M.C., et al. One-step reduction and functionalization of graphene oxide with phosphorus-based compound to produce flame-retardant epoxy nanocomposite. *Industrial & Engineering Chemistry Research*, 2012, vol. 51, nº 12, p. 4573-4581.

12.25 – LIU, J., YAN, H., JIANG, K. Mechanical properties of graphene platelet-reinforced alumina ceramic composites. *Ceramics International*, 2013, vol. 39, nº 6, p. 6215-6221.

12.26 – LIU, W., KOH, K.L., LU, J., et al. Simultaneous catalyzing and reinforcing effects of imidazole-functionalized graphene in anhydride-cured epoxies. Journal of Materials Chemistry, 2012, vol. 22, nº 35, p. 18395-18402.

12.27 – LU, G., OCOLA, L.E., CHEN, J. Reduced graphene oxide for room-temperature gas sensors. *Nanotechnology,* 2009, vol. 20, nº 44, p. 445502.

12.28 – LV, S., MA, Y., QIU, C., et al. Effect of graphene oxide nanosheets of microstructure and mechanical properties of cement composites. *Construction and building materials*, 2013, vol. 49, p. 121-127.

12.29 – MARTÍN-GALLEGO, M., VERDEJO, R., LÓPEZ-MANCHADO, M.A., et al. Epoxy-graphene UV-cured nanocomposites. *Polymer*, 2011, vol. 52, nº 21, p. 4664-4669.

12.30 – MATES, J.E., BAYER, I.S., SALERNO, M., et al. Durable and flexible graphene composites based on artists paint for conductive paper applications. *Carbon*, 2015, vol. 87, p. 163-174.

12.31 – MILLER, S.G., BAUER, J.L., MARYANSKI, M.J., et al. Characterization of epoxy functionalized graphite nanoparticles and the physical properties of epoxy matrix nanocomposites. *Composites Science and Technology,* 2010, vol. 70, nº 7, p. 1120-1125.

12.32 – MOLINA, J., FERNÁNDEZ, J., DEL RÍO, A.I., et al. Chemical and electrochemical study of fabrics coated with reduced graphene oxide. *Applied Surface Science*, 2013, vol. 279, p. 46-54.

12.33 – MUKHOPADHYAY, P., GUPTA, R.K. Trends and frontiers in graphene-based polymer nanocomposites. *Plastics Engineering*, 2011, vol. 67, nº 1, p. 32-42.

12.34 – NEVES, A.I.S., BOINTON, T.H., MELO, L.V., et al. Transparent conductive graphene textile fibers. *Scientific reports*, 2015, vol. 5.

12.35 – NURAJE, N., KHAN, S.I., MISAK, H., et al. The Addition of Graphene to Polymer Coatings for Improved Weathering. *ISRN Polymer Science*, 2013, vol. 2013.

12.36 – PAN, Z., HE, L., QIU, L., et al. Mechanical properties and microstructure of a graphene oxide–cement composite. *Cement and Concrete Composites*, 2015, vol. 58, p. 140-147.

12.37 – PAREDES, J.I., VILLAR-RODIL, S., MARTINEZ-ALONSO, A., et al. Graphene oxide dispersions in organic solvents. *Langmuir*, 2008, vol. 24, nº 19, p. 10560-10564.

12.38 – PAUL, D.R., ROBESON, L.M. Polymer nanotechnology: nanocomposites. *Polymer*, 2008, vol. 49, nº 15, p. 3187-3204.

12.39 – PORWAL, H., GRASSO, S., REECE, M.J. Review of graphene–ceramic matrix composites. *Advances in Applied Ceramics*, 2013, vol. 112, no 8, p. 443-454.

12.40 – RAFIEE, M.A., RAFIEE, J., SRIVASTAVA, I., et al. Fracture and fatigue in graphene nanocomposites. *Small*, 2010, vol. 6, nº 2, p. 179-183.

12.41 – RAMANATHAN, T., ABDALA, A.A., STANKOVICH, S., et al. Functionalized graphene sheets for polymer nanocomposites. *Nature nanotechnology*, 2008, vol. 3, nº 6, p. 327-331.

12.42 – RAMEZANZADEH, B., GHASEMI, E., MAHDAVIAN, M., et al. Covalently-grafted graphene oxide nanosheets to improve barrier and corrosion protection properties of polyurethane coatings. *Carbon*, 2015, vol. 93, p. 555-573.

12.43 – REN, F., ZHU, G., REN, P., et al. In situ polymerization of graphene oxide and cyanate ester–epoxy with enhanced mechanical and thermal properties. *Applied Surface Science*, 2014, vol. 316, p. 549-557.

12.44 – SCHEDIN, F., GEIM, A.K., MOROZOV, S.V., et al, Detection of individual gas molecules adsorbed on graphene, *Nature Materials*, 2007, vol. 6, p. 652-655.

12.45 – SEDAGHAT, A., RAM, M.K., ZAYED, A., et al. Investigation of physical properties of graphene-cement composite for structural applications. *Open Journal of Composite Materials*, 2014, vol. 2014.

12.46 – STANKOVICH, S., DIKIN, D.A., DOMMETT, G.H.B., et al. Graphene-based composite materials. *Nature*, 2006, vol. 442, nº 7100, p. 282-286.

12.47 – VERDEJO, R., BERNAL, M.M., ROMASANTA, L.J., et al. Graphene filled polymer nanocomposites. *Journal of Materials Chemistry*, 2011, vol. 21, nº 10, p. 3301-3310.

12.48 – WAJID, A.S., AHMED, H.S., DAS, S., et al. High-Performance Pristine Graphene/Epoxy Composites With Enhanced Mechanical and Electrical Properties. *Macromolecular Materials and Engineering*, 2013, vol. 298, nº 3, p. 339-347.

12.49 – WALKER, L.S., MAROTTO, V.R., RAFIEE, M.A., et al. Toughening in graphene ceramic composites. *ACS Nano*, 2011, vol. 5, nº 4, p. 3182-3190.

12.50 – WAN, C., CHEN, B. Reinforcement and interphase of polymer/graphene oxide nanocomposites. *Journal of Materials Chemistry*, 2012, vol. 22, nº 8, p. 3637-3646.

12.51 – WANG, J., XU, C., HU, H., et al. Synthesis, mechanical, and barrier properties of LDPE/graphene nanocomposites using vinyl triethoxysilane as a coupling agent. *Journal of Nanoparticle Research*, 2011, vol. 13, nº 2, p. 869-878.

12.52 – WANG, X., BAI, H., JIA, Y., et al. Synthesis of $CaCO_3$/graphene composite crystals for ultra-strong structural materials. *RSC Advances*, 2012, vol. 2, nº 5, p. 2154-2160.

12.53 – WATCHAROTONE, S., DIKIN, D.A., STANKOVICH, S., et al. Graphene-silica composite thin films as transparent conductors. *Nano letters*, 2007, vol. 7, nº 7, p. 1888-1892.

12.54 – WOLF, E.L. Applications of graphene. *SpringerBriefs in Materials*, 2014, p. 19-38.

12.55 – XIA, F., MUELLER, T., LIN, Y., et al. Ultrafast graphene photodetector. *Nature nanotechnology*, 2009, vol. 4, nº 12, p. 839-843.

12.56 – XIANG, C., LU, W., ZHU, Y., et al. Carbon nanotube and graphene nanoribbon-coated conductive kevlar fibers. *ACS applied materials & interfaces*, 2011, vol. 4, nº 1, p. 131-136.

12.57 – YOON, H.J., YANG, J.H., ZHOU, Z., et al. Carbon dioxide gas sensor using a graphene sheet. *Sensors and Actuators B: Chemical*, 2011, vol. 157, nº 1, p. 310-313.

12.58 – ZHU, Y., MURALI, S., CAI, W., et al, Graphene and graphene oxide: synthesis, properties and applications, *Material Views*, XX, 2010, p. 1-19.

BIBLIOGRAFÍA . 13

"El que lee mucho y anda mucho, ve mucho y sabe mucho."

Miguel de Cervantes

Consideraciones sobre el capítulo

Para la descripción, el desarrollo y el análisis de cada tema, se han empleado unas referencias bibliográficas que se recogen al final de cada capítulo. Se ha utilizado para ello la nomenclatura de citación bibliográfica ISO 690:2013, ampliamente usada en tesis, ensayos y publicaciones científicas. En este capítulo se agrupan todas las referencias usadas a lo largo de la tesis, enumeradas y clasificadas por orden alfabético.

13.1 – AGLAN, H., CALHOUN, M., ALLIE, L. Effect of UV and hygrothermal aging on the mechanical performance of polyurethane elastomers. *Journal of applied polymer science*, 2008, vol. 108, nº 1, p. 558-564.

13.2 – ALLEN, N.S., PARKER, M.J., REGAN, C.J., et al. The durability of water-borne acrylic coatings. *Polymer degradation and stability,* 1995, vol. 47, nº 1, p. 117-127.

13.3 – ALVI, F., RAM, M.K., BASNAYAKA, P.A., et al. Graphene–polyethylenedioxythiophene conducting polymer nanocomposite based supercapacitor. *Electrochimica Acta*, 2011, vol. 56, nº 25, p. 9406-9412.

13.4 – AKHAVAN, O. GHADERI, E. Escherichia coli bacteria reduce graphene oxide to bactericidal graphene in a self-limiting manner. *Carbon*, apr 2012, vol. 50, nº 5, p.1853–1860.

13.5 – AKHAVAN, O., GHADERI, E. Photocatalytic reduction of graphene oxide nanosheets on TiO2 thin film for photoinactivation of bacteria in solar light irradiation. *Journal of Physical Chemistry*, 2009, vol. 113, nº 47, p. 20214-20220.

13.6 – AKHAVAN, O., GHADERI, E. Toxicity of graphene and graphene oxide nanowalls against bacteria. *ACS Nano*, 2010, vol. 4, nº 10, p. 5731-5736.

13.7 – ANG, P.K., CHEN, W., WEE, A.T.S., et al. Solution-gated epitaxial graphene as pH sensor. *Journal of the American Chemical Society*, 2008, vol. 130, nº 44, p. 14392-14393.

13.8 – ASEFAPI. Criterios ecológicos de selección de pinturas y barnices. *ASEFAPI*, 2010

<http://www.asefapi.es/downloads/varios/Guia%20_Feb10.pdf> [consultado: 18 de julio de 2017].

13.9 – AZIM, S.S., SATHEESH, A., RAMU, K.K., et al. Studies on graphite based conductive paint coatings. *Progress in Organic Coatings,* 2006, vol. 55, nº 1, p. 1-4.

13.10 – BABAK, F., ABOLFAZL, H., ALIMORAD, R., et al. Preparation and mechanical properties of graphene oxide: cement nanocomposites. *The Scientific World Journal*, 2014, vol. 2014.

13.11 – BAE, S., KIM, H., LEE, Y., et al. Roll-to-roll production of 30-inch graphene films for transparent electrodes. *Nature Nanotechnology*, 2010, vol. 5, p. 574-578.

13.12 – BAER, D.R., BURROWS, P.E., EL-AZAB, A.A. Enhancing coating functionality using nanoscience and nanotechnology. *Progress in Organic Coatings*, 2003, vol. 47, nº 3, p. 342-356.

13.13 – BAETENS, R., JELLE, B.P., CUSTAVSEN, A. Aerogel insulation for building applications: a state of the art review. *Energy and Buildings*, 2011, vol. 43, nº 4, p. 761-769.

13.14 – BAGLIONI, P., GIORGI, R. Soft and hard nanomaterials for restoration and conservation of cultural heritage. *Soft Matter*, 2006, vol. 2, nº 4, p. 293-303.

13.15 – BALANDIN, A.A., GHOSH, S., BAO, W, et al. Superior thermal conductivity of single layer graphene. *Nano Letters*, 2008, vol. 8, no. 3, p. 902-907.

13.16 – BARBERO BARRERA, M.M. Mejora del comportamiento térmico de los morteros de cal aditivados y su empleo en la rehabilitación de inmuebles. *Universidad Politécnica de Madrid, Escuela Superior de Arquitectura*, 2011.

13.17 – BARCELÓ, J.R. Diccionario terminológico de química. *Ed. Alhambra, segunda edición*, 1976.

13.18 – BARRIOS VARGAS, J.E. Transporte electrónico en grafeno con desorden. *Universidad Nacional Autónoma de Mexico, Instituto de Física*, 2012.

13.19 – BARTHLOTT, W., NEINHUIS, C. Purity of the sacred lotus, or escape from contamination in biological surfaces. *Planta,* 1997, vol. 202, nº 1, p. 1-8.

13.20 – BARTOS, P.J.M. Nanotechnology in construction: a roadmap for development. *Nanotechnology in Construction 3, Springer Berlin Heidelberg*, 2009. p. 15-26.

13.21 – BASNAYAKA, P.A., RAM, M.K., STEFANAKOS, E.K., et al. Supercapacitors based on graphene–polyaniline derivative nanocomposite electrode materials. *Electrochimica Acta*, 2013, vol. 92, p. 376-382.

13.22 – BECKHOFF, B., KANNGIEßER, B., LANGHOFF, N., et al. Handbook of practical X-ray fluorescence analysis. *Springer Science & Business Media,* 2007.

13.23 – BELMONTE, M., NISTAL, A., BOUTBIEN, P., et al. Toughened and strengthened silicon carbide ceramics by adding graphene-based fillers. *Scripta Materialia*, 2016, vol. 113, p. 127-130.

13.24 – BENGTSSON, N., CASTELLOTE, M. Photocatalytic activity for NO degradation by construction materials: Parametric study and multivariable correlations. *Journal of Advanced Oxidation Technologies*, 2010, vol. 13, no 3, p. 341-349.

13.25 – BENTLEY, J., TURNER, G.P.A. Introduction to paint chemistry. *Chapman and Hall*, 1999.

13.26 – BERGER, C., SONG, Z., LI, X., et al. Electronic confinement and coherence in patterned epitaxial graphene. *Science*, 2006, vol. 312, nº 5777, p.1191-1196.

13.27 – BERGER, O., INNS, D., ABERLE, A.G. Commercial white paint as back surface reflector for thin film solar cells. *Solar Energy Materials and Solar Cells*, 2007, vol. 91, nº 13, p. 1215-1221.

13.28 – BIANCO, A., CHENG, H.M., ENOKI, T., et al. All in the graphene family–a recommended nomenclature for two-dimensional carbon materials. *Carbon*, 2013, vol. 65, p. 1-6.

13.29 – BIGLEY, C., GREENWOOD, P. Using silica to control bleed and segregation in self-compacting concrete. *Concrete*, 2003, vol. 37, nº 2, p. 43-45.

13.30 – BLAKE, P., BRIMICOMBE, P.D., NAIR, R.R., et al. Graphene-based liquid crystal device. *Nano Letters*, 2008, vol. 8, nº 6, p. 1704-1708.

13.31 – BLAKEY, R.R. Evaluation of paint durability-natural and accelerated. *Progress in Organic Coatings*, 1985, vol. 13, nº 5, p. 279-296.

13.32 – BLANTON, T.N., MAJUMDAR, D. X-ray diffraction characterization of polymer intercalated graphite oxide. *Powder Diffraction*, 2012, vol. 27, nº 02, p. 104-107.

13.33 – BOEHM, H.P., SETTON, R., STUMPP, E. Nomenclature and terminology of graphite intercalation compounds (IUPAC Recommendations 1994). *Pure and Applied Chemistry*, 1994, vol. 66, nº 9, p. 1893-1901.

13.34 – BOLOTIN, K.I., SIKES, K.J., JIANG, Z., et al. Ultrahigh electron mobility in suspended graphene. *Solid State Communications*, jun 2008, vol. 146, nº 9-10, p. 351-355.

13.35 – BORDONS, M. Hacia el reconocimiento internacional de las publicaciones científicas españolas. *Sociedad Española de Cardiología*, 2004, vol. 57, nº 9, p. 799-802.

13.36 – BORTZ, D.R., HERAS, E.G., MARTIN-GULLON, I. Impressive fatigue life and fracture toughness improvements in graphene oxide/epoxy composites. *Macromolecules*, 2011, vol. 45, nº 1, p. 238-245.

13.37 – BOSE, S., KUILA, T., UDDIN, M.E., et al. In-situ synthesis and characterization of electrically conductive polypyrrole/graphene nanocomposites. *Polymer*, 2010, vol. 51, nº 25, p. 5921-5928.

13.38 – BOYD, J. Nanoribbon film keeps glass ice-free. *Rice University News & Media*, 2014

<http://news.rice.edu/2014/09/16/nanoribbon-film-keeps-glass-ice-free-2/> [consultado: 25 de agosto 2015].

13.39 – BRITNELL, L., RIBEIRO, R.M., ECKMANN, A., et al. Strong light-matter interactions in heterostructures of atomically thin films. *Science*, 2013, vol. 340, no 6138, p. 1311-1314.

13.40 – BRONCANO, M.Á.V. Comportamiento fototrópico de la plata en vidrios. *Boletín de la Sociedad Española de Cerámica y Vidrio*, 1994, vol. 33, nº 4, p. 181-192.

13.41 – BROWN, E.N., SOTTOS, N.R., WHITE, S.R. Fracture testing of a self-healing polymer composite. *Experimental Mechanics*, 2002, vol. 42, nº 4, p. 372-379.

13.42 – BUCHSTEINER, A., LERF, A., PIEPER, J. Water dynamics in graphite oxide investigated with neutron scattering. *The Journal of Physical Chemistry B*, 2006, vol. 110, nº 45, p. 22328-22338.

13.43 – BUNCH, J.S., VERBRIDGE, S.S., ALDEN, J.S., et al. Impermeable atomic membranes from graphene sheets. *Nano letters,* 2008, vol. 8, nº 8, p. 2458-2462.

13.44 – BUNDY, F.P., KASPER, J.S. Hexagonal diamond: a new form of carbon. *Journal of Chemical Physics*, 1967, vol. 46, nº 3437.

13.45 – CALVO CARBONELL, J. Pinturas y recubrimientos, *Ediciones Díaz de Santos, S.A., Madrid,* 2011.

13.46 – CALVO CARBONELL, J. Pinturas y barnices: tecnología básica. *Ediciones Díaz de Santos, S.A., Madrid,* 2014.

13.47 – CAMPILLO, I., GUERRERO, A., DOLADO, J.S., et al. Improvement of initial mechanical strength by nanoalumina in belite cements. *Materials Letters*, 2007, vol. 61, no 8, p. 1889-1892.

13.48 – CAMPOS TAPIA, V. Preparación y caracterización de grafeno modificado con nanopartículas metálicas y bimetálicas. *Tesis Doctoral. Universidad Autónoma de Nuevo León,* 2013.

13.49 – CANDAN, Z., AKBULUT, T. Developing environmentally friendly wood composite panels by nanotechnology. *BioResources*, 2013, vol. 8, nº 3, p. 3590-3598.

13.50 – CANO, M., KHAN, U., SAINSBURY, T., et al. Improving the mechanical properties of graphene oxide based materials by covalent attachment of polymer chains. Carbon, 2013, vol. 52, p. 363-371.

13.51 – CASSAR, L., PEPE, C., TOGNON, G., et al. White cement for architectural concrete, possessing photocatalytic properties. *Proceedings of the 11th International Congress on the Chemistry of Cement*. 2003. p. 2012-2021.

13.52 – CASSIE, A.B.D., BAXTER, S. Wettability of porous surfaces. *Transactions of the Faraday Society,* 1944, vol. 40, p. 546-551.

13.53 – CASTAÑO, V.M., RODRIGUEZ, R. A nanotechnology approach to high performance anti-graffiti coatings. *Int. J. Appl. Manag. Technol*, 2004, vol. 2, nº 2, p. 53-58.

13.54 – CASTRO, E.V., OCHOA, H., KATSNELSON, M.I., et al, Limits on Charge carrier mobility in suspended graphene due to flexural phonons. *Physical Review Letters*, 2010, vol. 105, nº 26, p. 266601.

13.55 – CASTRO-BELTRÁN, A., SEPÚLVEDA-GUZMÁN, S., DE LA CRUZ-HERNÁNDEZ, W.J., et ál. Obtención de grafeno mediante la reducción química del óxido de grafito. *Ingenierías*, jul-sep 2011, vol. 14, nº 52, p. 34-42.

13.56 – CASTRO NETO, A., GUINEA, F., PERES, N.M., Drawing conclusions from graphene. *Physics World, november*, 2006.

13.57 – CASTRO NETO, A., GUINEA, F., PERES, N.M., et al. The electronic properties of graphene, *Reviews of modern physics*, 2009, vol. 81, nº 1, p. 109.

13.58 – CENTENO, A., ROCHA, V.G., ALONSO,B., et al. Graphene for tough and electroconductive alumina ceramics. *Journal of the European Ceramic Society*, 2013, vol. 33, nº 15, p.3201-3210.

13.59 – CHANG, K.C., HSU, M.H., LU, H.L., et al. Room-temperature cured hydrophobic epoxy/graphene composites as corrosion inhibitor for cold-rolled steel. *Carbon*, 2014, vol. 66, p. 144-153.

13.60 – CHANG, T.P., SHIH, J.Y., YANG, K.M., et al. Material properties of Portland cement paste with nano-montmorillonite. *Journal of materials science*, 2007, vol. 42, nº 17, p. 7478-7487.

13.61 – CHEAP TUBES. Helical multi-walled carbon nanotubes. Cheap Tubes, 2015

<http://www.cheaptubesinc.com/images/Helical-MWNTs-SEM.jpg> [consultado: 25 de agosto de 2015].

13.62 – CHEMICAL ECONOMICS HANDBOOK. Paint and coatings: industry overview. *IHS*, 2015, <http://www.ihs.com/products/paint-and-coatings-industry-chemical-economics-andbook.html> [consulta: 18 de julio de 2017].

13.63 – CHEN, D., FENG, H., LI, J. Graphene oxide: preparation, functionalization, and electrochemical applications. *Chemical reviews*, 2012, vol. 112, nº 11, p. 6027-6053.

13.64 – CHEN, J., PENG, H., WANG, X., et al. Graphene oxide exhibits broad-spectrum antimicrobial activity against bacterial phytopathogens and fungal conidia by intertwining and membrane perturbation. *Nanoscale*, 2014, vol. 6, nº 3, p. 1879-1889.

13.65 – CHEN, P.W., CHUNG, D.D.L. Concrete as a new strain/stress sensor. Composites Part B: Engineering, 1996, vol. 27, nº 1, p. 11-23.

13.66 – CHEN, S., BROWN, L., LEVENDORF, M., et al. Oxidation resistance of graphene-coated Cu and Cu/Ni. *ACS Nano*, 2011, vol. 5, nº2, p. 1321-1327.

13.67 – CHEN, S., WU, Q., MISHRA, C., et al. Thermal conductivity of isotopically modified graphene. *Nature Materials*, mar 2012, vol. 11, p. 203-207.

13.68 – CHEN, W.X., TU, J.P., WANG, L.Y., et al. Tribological application of carbon nanotubes in a metal-based composite coating and composites. *Carbon*, 2003, vol. 41, nº 2, p. 215-222.

13.69 – CHENG, Z., LI, Q., LI, Z., et al. Suspended graphene sensors with improved signal and reduced noise. *Nano letters*, 2010, vol. 10, nº 5, p. 1864-1868.

13.70 – CHEN, Z., WU, L.Y.L., CHWA, E., et al. Scratch resistance of brittle thin films on compliant substrates. *Materials Science and Engineering: A*, 2008, vol. 493, nº 1, p. 292-298.

13.71 – CHICO, B., LÓPEZ-DELGADO, A., LOBO, M.A., et ál. Estudio de la capacidad para intumescer de dos sistemas de pintura expuestos a ambientes internos agresivos. *Revista de metalurgia*, 2005, vol. 41, nº Extra, p. 423-427.

13.72 – CHO, J., BOCCACCINI, A.R., SHAFFER, M.S.P. Ceramic matrix composites containing carbon nanotubes. *Journal of Materials Science*, 2009, vol. 44, nº 8, p. 1934-1951.

13.73– CHOUDHARY, V., GUPTA, A. Polyler/carbon nanotubes nanocomposites. *Carbon Nanotubes-Polymer Nanocomposites*, 2011, p. 65-90.

13.74 – CHRISTENSEN, P.A., et al. Infrared spectroscopic evaluation of the photodegradation of paint Part I The UV degradation of acrylic films pigmented with titanium dioxide. *Journal of materials science*, 1999, vol. 34, nº 23, p. 5689-5700.

13.75 – CHUAH, S., PAN, Z., SANJAYAN, J.G., et al. Nano reinforced cement and concrete composites and new perspective from graphene oxide. *Construction and Building Materials*, 2014, vol. 73, p. 113-124.

13.76 – CHUNG, D.D.L. Comparison of submicron-diameter carbon filaments and conventional carbon fibers as fillers in composite materials. *Carbon*, 2001, vol. 39, nº 8, p. 1119-1125.

13.77 – COATSINDUSTRIAL. Color por números. *Coats,* 2016

<http://www.coatsindustrial.com/es/information-hub/apparel-expertise/colour-by-numbers> [consultado: 30 de mayo 2016].

13.78 – COLEMAN, J.N., KHAN, U., BLAU, W.J., et al. Small but strong: a review of the mechanical properties of carbon nanotube–polymer composites. *Carbon*, 2006, vol. 44, nº 9, p. 1624-1652.

13.79 – COLOMBINI, M.P., MODUGNO, F., FUOCO, R., et al. A GC-MS study on the deterioration of lipidic paint binders. *Microchemical Journal*, 2002, vol. 73, nº 1, p. 175-185.

13.80 – CORTIJO FERNÁNDEZ, A. Propiedades físicas de grafeno en presencia de desorden topológico. *Universidad Carlos III de Madrid, Ciencia e Ing. de Materiales e Ing. Química*, 2007.

13.81 – COSTA, J.M. Diccionario de química física. *Ediciones Díaz de Santos*, 2005.

13.82 – CRANE, F.A.A., CHARLES, J.A., FURNESS, J. Selection and use of engineering materials. *Butterworth-Heinemann*, 1997.

13.83 – CULTRONE, G., CAZALLA, O., RODRÍGUEZ-NAVARRO, C., et ál. 6. Técnicas no destructivas aplicadas a la conservación del patrimonio arquitectónico. *Colorimetría. Revista ph*, 2005, nº 53 Especia.

13.84 – CUSTÓDIO, J.E.P., EUSÉBIO, M.I. Waterborne acrylic varnishes durability on wood surfaces for exterior exposure. *Progress in organic coatings*, 2006, vol. 56, nº 1, p. 59-67.

13.85 – DBK. Estudio sectores de DBK: pinturas y barnices. DBK, 2014, <http://www.dbk.es/pdf/sectores/sumarios/Pinturas%20y%20Barnices.pdf> [consultado: 18 de julio de 2017].

13.86 – DE LA PEÑA BENÍTEZ, P.R., GARCÍA-SANTOS, A. Nanosurface design with antibacterial properties: graphene. *Revista Ingeniería de Construcción*, 2016, vol. 31, nº 3, p. 201-207.

13.87 – DELONG AMERICA. Organic carbon nanotubes. *Delong America Inc.,* 2012

<http://www.lv-em.com/images/web-gallery/SEM/Material-Science/Filaments-and-Whiskers/Organic/Carbon-Nanotubes/Carbon-nanotubes-01.jpg> [consultado: 25 de agosto 2015].

13.88 – DELONG AMERICA. Organic carbon nanotubes. Delong America Inc., 2012

<http://www.lv-em.com/images/web-gallery/SEM/Material-Science/Filaments-and-Whiskers/Organic/Carbon-Nanotubes/Carbon-nanotubes-03.jpg> [consultado: 25 de agosto 2015].

13.89 – DELTA OHM. Fotoradiómetros HD2102.1 y HD20102.2. *Delta Ohm*, 2016

<http://www.deltaohm.com/ver2012/download/HD2102.1.2_es.pdf> [consultado: 23 de febrero 2016].

13.90 – DHIMAN, L., DHAMIJA, A. Multifaceted graphene: novelity in electronics. *International Journal of Advanced Research in Electrical, Electronics and Instrumentation engineering*, sep 2014, vol. 3, nº 9, p. 11807-11811.

13.91 – DÍEZ TASCÓN, J.M. Materiales de carbono: estructuras y formas. *Óptica pura aplicada*, 2007, vol. 40, nº2, p. 149-159.

13.92 – DIN ISO. Borosilicatglas 3.3 – Eigenschaften. 3585:1998.

13.93 – DIRECTIVA 2004/42/CE. Limitación de las emisiones de compuestos orgánicos volátiles (COV) debidas al uso de disolventes orgánicos en determinadas pinturas y barnices y en los productos de renovación del acabado de vehículos. 2004.

13.94 – DONG, R., LIU, L. Preparation and properties of acrylic resin coating modified by functional graphene oxide. *Applied Surface Science*, 2016, vol. 368, p. 378-387.

13.95 – DOWLING, A. Nanoscience and nanotechnologies: opportunities and uncertainties. *London: The Royal Society & The Royal Academy of Engineering Report*, 2004, vol. 61, p. e64.

13.96 – DREYER, D.R., PARK, S., BIELAWSKI, C.W., et al. The chemistry of graphene oxide. *Chemical Society Reviews*, 2010, vol. 39, nº 1, p. 228-240.

13.97 – DREYER, D.R., RUOFF, R.S., BIELAWSKI, C.W. From conception to realization: an historial account of graphene and some perspectives for its future. *Angewandte Chemie International Edition*, 2010, vol. 49, no 49, p. 9336-9344.

13.98 – DREYER, D.R., TODD, A.D., BIELAWSKI, C.W. Harnessing the chemistry of graphene oxide. *Chemical Society Reviews*, 2014, vol. 43, nº 15, p. 5288-5301.

13.99 – DUAN, W. Graphene oxide reinforced concrete. *Monash University, Australia*, 2012.

13.100 – DUDKIN, B. N., KRIVOSHAPKIN, V. P., KRIVOSHAPKINA, E. F. Effect of aluminum oxide nanoparticles on the properties of urea-formaldehyde resin. *Russian journal of applied chemistry*, 2006, vol. 79, nº 9, p. 1522-1525.

13.101 – DUMITRU, P., JITARU, I. Improving the performance of exterior emulsion paint by the variation of the chemical nature of polymer latex. Materiale Plastice, 2011, vol. 48, nº 1, p. 64-70.

13.102 – DURGE, Ra., KSHIRSAGAR, R.V., TAMBE, P. Effect of sonication energy on the yield of graphene nanosheets by liquid phase exfoliation of graphite. *Procedia Engineering*, 2014, vol. 97, p. 1457-1465.

13.103 – EARL, J.S., SHENOI, R.A. Hygrothermal ageing effects on FRP laminate and structural foam materials. *Composites Part A: Applied science and manufacturing*, 2004, vol. 35, nº 11, p. 1237-1247.

13.104 – EDA, G., CHHOWALLA, M. Chemically derived graphene oxide: towards large-area thin-film electronics and optoelectronics. *Advanced materials*, 2010, vol. 22, nº 22, p. 2392-2415.

13.105 – ELTE. Carbon nanocones. *Elte Faculty of Science*, 2015

<http://sem.elte.hu/generic/img/galleries/bemutato/11-szen_nanokonusz.jpg> [consultado: 25 de agosto 2015].

13.106 – ELTE. Secondary electron image of graphite layers. *Elte Faculty of Science*, 2015

<http://sem.elte.hu/generic/img/galleries/bemutato/15-HOPG.jpg> [consultado: 25 de agosto 2015].

13.107 – ERICKSON, K., ERNI, R., LEE, Z., et al. Determination of the local chemical structure of graphene oxide and reduced graphene oxide. *Advanced Materials*, 2010, vol. 22, nº 40, p. 4467-4472.

13.108 – ESWARAIAH, V., BALASUBRAMANIAM, K., RAMAPRABHU, S. Functionalized graphene reinforced thermoplastic nanocomposites as strain sensors in structural health monitoring. *Journal of Materials Chemistry*, 2011, vol. 21, nº 34, p. 12626-12628.

13.109 – EUROPEO, Parlamento. Reglamento (CE) nº 1272/2008 del Parlamento Europeo y del Consejo, de 16 de diciembre de 2008, sobre clasificación, etiquetado y envasado de sustancias y mezclas.

13.110 – FAUCHEU, J., WOOD, K.A., SUNG, L.P., et al. Relating gloss loss to topographical features of a PVDF coating. *JCT research*, 2006, vol. 3, nº 1, p. 29-39.

13.111 – FEKETE, É., LENGYEL, B. Accelerated testing of waterborne coatings. *Progress in organic coatings,* 2005, vol. 54, nº 3, p. 211-215.

13.112 – FERNÁNDEZ MERINO, M.J. Grafenos preparados por métodos químicos: características y aplicaciones. Universidad *de Oviedo*, 2013.

13.113 – FERRARI, A.C., BONACCORSO, F., FAL´KO, V., et al. Science and technology roadmap for graphene, related two dimensional crystals, and hybrid systems. *Nanoscale*, 2015, vol. 7, nº 11, p. 4598-4810.

13.114 – FEYNMAN, R.P. There's plenty of room at the bottom. *Engineering and science*, 1960, vol. 23, nº 5, p. 22-36.

13.115 – FONSECA DE FAIRA, A., MAZARIN DE MORAES, A.C., MARCATO, P.D., et al. Eco-friendly decoration of graphene oxide with biogenic silver nanoparticles: antibacterial and antibiofilm activity. *Journal of Nanoparticle Research*, 2014, vol. 16, nº 2110.

13.116 – GABALDÓN, J. Formulación de pinturas y aplicaciones. 2016.

13.117 – GAGO, I., MOLINA, I., LEÓN, G., et ál. Introducción al estudio de las propiedades antibacterianas del grafeno. *Revista de Pensamiento Estratégico y Seguridad CISDE*, 2016, vol. 1, nº2, p. 87-94.

13.118 – GALVIS, J.A., RAMIREZ, H., MONTES, J., et ál. Crecimiento y caracterización de películas delgadas de TIO2 y TI1. *Suplemento de la Revista Latinoamericana de Metalurgia y Materiales*, 2009, vol. 1, nº3, p. 975-983 .

13.119 – GANESH, V.A., RAUT, H.K., NAIR, A.S., et al. A review on self-cleaning coatings. *Journal of Materials Chemistry*, 2011, vol. 21, nº 41, p. 16304-16322.

13.120 - GAO, W. Graphite oxide: structure, reduction and applications. *Rice University, Houston, Texas*, 2012.

13.121 - GARCÍA CASTÁN, J. Manual de la pintura en la construcción. *ANSPI, Federación Nacional de empresarios pintores, 4ª edición, Barcelona,* 2007.

13.122 - GARCIA-LUNA, A., BERNAL, D.R. High strength micro/nano fine cement. *NICOM 2: 2nd International Symposium on Nanotechnology in Construction. RILEM Publications SARL*, 2006. p. 285-291.

13.123 – GARCÍA MARTÍNEZ, V. Estudio de la estabilidad del óxido de grafeno con el tiempo, *Universidad de Oviedo. Departamento de Ciencia de los Materiales e Ingeniería Metalúrgica,* 2013.

13.124 - GARCÍA SANTOS, A. Comportamiento mecánico de yeso reforzado con polímeros sintéticos. *Tesis Doctoral. Arquitectura,* 1988.

13.125 – GARCÍA SANTOS, A. Caracterización de compuestos de escayola reforzados, en relación con el tipo de refuerzo y la relación A/Y. *Informes de la Construcción*, 2004, vol. 56, no 493, p. 19-31.

13.126 – GE, M., SATTLER, K. Observation of fullerene cones. *Chemical Physics Letters*, 1994, vol. 220, p. 192-196.

13.127 – GE, Z., GAO, Z. Applications of nanotechnology and nanomaterials in construction, First Inter. *Confer. Construc. Develop. Countries*, 2008, p. 235-240.

13.128 – GEIM, A.K. Graphene: status and prospects. *Science*, 2009, vol. 324, nº 5934, p. 1530-1534.

13.129 – GEIM, A.K., NOVOSELOV, K.S. The rise of graphene. *Nature materials*, 2007, vol. 6, nº 3, p. 183-191.

13.130 – GENOVESE, M.P., LIGHTCAP, I.V., KAMAT, P.V. Sun believable solar paint: a transformative one step approach for designing nanocrystalline solar cells. *ACS Nano*, 2011, vol. 6, nº 1, p. 865 - 872.

13.131 – GEORGAKILAS, V., PERMAN, J.A., TUCEK, J., et al. Broad family of carbon nanoallotropes: classification, chemistry, and applications of fullerenes, carbon dots, nanotubes, graphene, nanodiamonds, and combined superstructures. *Chemical Reviews*, 2015, vol. 115, nº 11, p. 4744-4822.

13.132 – GHOSH, P., MANDAL, S., CHATTOPADHYAY, B.D., et al. Use of microorganism to improve the strength of cement mortar. *Cement and Concrete Research*, 2005, vol. 35, nº 10, p. 1980-1983.

13.133 – GIARDI, R., PORRO, S., CHIOLERIO, A., et al. Inkjet printed acrylic formulations based on UV-reduced graphene oxide nanocomposites. *Journal of Materials Science*, 2013, vol. 48, nº 3, p. 1249-1255.

13.134 – GLASSFORD, K.M., CHELIKOWSKY, J.R. Structural and electronic properties of titanium dioxide. *Physical Review B,* 1992, vol. 46, nº 3, p. 1284.

13.135 – GOGOI, P., BORUAH, R., DOLUI, S.K. Jatropha curcas oil based alkyd/epoxy/graphene oxide (GO) bionanocomposites: Effect of GO on curing, mechanical and thermal properties. *Progress in Organic Coatings*, 2015, vol. 84, p. 128-135.

13.136 – GOLDT, I.V., GUSEV, A.I., IOFFE, I.N. Fullerene. *Glossary of Nanotechnology and related Terms,* 2011

<http://eng.thesaurus.rusnano.com/upload/iblock/949/fullerene.jpg> [consultado: 20 de agosto de 2015].

13.137 – GÓMEZ, H., RAM, M.K., ALVI, F., et al. Graphene-conducting polymer nanocomposite as novel electrode for supercapacitors*. Journal of Power Sources*, 2011, vol. 196, nº 8, p. 4102-4108.

13.138 – GÓMEZ DE ARCO, L., ZHANG, Y., SCHLENKER, C.W., et al. Continuous, Highly Flexible, and Transparent Graphene Films by Chemical Vapor Deposition for Organic Photovoltaics. *ACS Nano*, 2010, vol. 4, nº 5, p. 2865-2873.

13.139 – GONG, K., PAN, Z., KORAYEM, A.H., et al. Reinforcing effects of graphene oxide on portland cement paste. *Journal of Materials in Civil Engineering*, 2014, vol. 27, nº 2, p. A4014010.

13.140 – GONÇALVES, G., MARQUES, P.A.A.P., BARROS-TIMMONS, A., et al. Graphene oxide modified with PMMA via ATRP as a reinforcement filler. *Journal of Materials Chemistry*, 2010, vol. 20, nº 44, p. 9927-9934.

13.141 – GONZÁLEZ CARMONA, J., HERNÁNDEZ VOZMEDIANO, M.Á., GUINEA, F. Electrónica del grafeno. *Investigación y Ciencia*, 2010, vol. 408, p. 42-49.

13.142 – GONZÁLEZ MARTÍN Jesús. La pintura en la construcción. *Fundación Escuela de la Edificación,COAATM, Madrid,* 1997.

13.143 – GORKUM, R., BOUWMAN, E. The oxidative drying of alkyd paint catalysed by metal complexes. *Coordination Chemistry Reviews*, 2005, vol. 249, nº 17-18, p. 1709-1728.

13.144 – GRAPHENE SUPERMARKET. Carbon nanohorns. *Graphene Supermarket*, 2015

<http://tse4.mm.bing.net/th?id=OIP.M3da5feb995a262e55b5119488883c756o0&pid=15.1> [consultado: 25 de agosto 2015].

13.145 – GRAPHENE SUPERMARKET. High surface area reduced graphene oxide 75 mg. *Graphene Supermarket,* 2015

<http://graphene-supermarket.com/images/XC/Reduced%20Graphene%20Oxide/rg0-a4-hi-res.jpg> [consultado: 25 de agosto 2015].

13.146 – GRAPHENE SUPERMARKET. Reduced graphene oxide. *Graphene Supermarket*, 2015

<https://graphene-supermarket.com/images/C/P-RGO.jpg> [consultado: 25 de agosto 2015].

13.147– GROVER, N., BORKAR, I.V., DINU, C.Z., et al. Laccase-and chloroperoxidase-nanotube paint composites with bactericidal and sporicidal activity. *Enzyme and microbial technology*, 2012, vol. 50, nº 6, p. 271-279.

13.148 – GUINEA, F., GARCÍA HERNÁNDEZ, M. Graphene in Spain. *ICMM-CSIC*, 2011

<https://ec.europa.eu/research/industrial_technologies/pdf/graphene-presentations/4-2-garcia-hernandez-22032011_en.pdf> [consultado: 25 de julio 2015].

13.149 - GURUNATHAN, S., HAN, J.W., DAYEMET, A.A., et al. Oxidative stress-mediated antibacterial activity of graphene oxide and reduced graphene oxide in Pseudomonas aeruginosa. *International Journal of Nanomedicine*, 2012, 7, p. 5901-5914.

13.150 - GUTIÉRREZ SOMAVILLA, G., YEDRA MARTÍNEZ, A., MANTECA MARTÍNEZ, C., Desarrollo de pinturas conductoras mediante la nanotecnología. Área de Materiales Avanzados y Nanomateriales, *Fundación Centro Tecnológico de Componentes, Santander*, 2014.

13.151 – HADLINGTON, S. Nanotech patent jungle set to become denser in 2013. *Royal Society of Chemistry*, 2013

<http://www.rsc.org/chemistryworld/2013/01/nanotechnology-patent-thicket-jungle-graphene-nanotubes> [consultado: 25 de julio 2015].

13.152 – HANUS, M. J., HARRIS, A.T. Nanotechnology innovations for the construction industry. *Progress in Materials Science*, 2013, vol. 58, nº7, p. 1056-1102.

13.153 – HE, H., KLINOWSKI, J., FORSTER, M., et al. A new structural model for graphite oxide. *Chemical Physics Letters*, 1998, vol. 287, nº 1, p. 53-56.

13.154 – HECHT, E. Óptica. *Addison Wewsley Iberoamericana, Madrid*, 2000.

13.155 – HILL, B., ROGER, T., VORHAGEN, F.W. Comparative analysis of the quantization of color spaces on the basis of the CIELAB color-difference formula. *ACM Transactions on Graphics (TOG),* 1997, vol. 16, nº 2, p. 109-154.

13.156 – HOSSAIN, K. Optical spectroscopy of graphene quantum dots. *Université Pierre et Marie Curie, París, Francia,* 2013.

13.157 – HU, W., PENG, C., LUO, W., et al. Graphene based antibacterial paper. *ACS Nano*, jul 2010, 27, 4(7), p. 4317-23.

13.158 – HU, W., PENG, C., LV, M., et al. Protein corona-mediated mitigation of cytotoxicity of graphene oxide. *ACS Nano*, 2011, vol. 5, nº 5, p. 3693-3700.

13.159 – HUANG, L., HUANG, Y., LIANG, J., et al. Graphene-based conducting inks for direct inkjet printing of flexible conductive patterns and their applications in electric circuits and chemical sensors. *Nano Research,* 2011, vol. 4, nº 7, p. 675-684.

13.160 – HUANG, L., LI, D.Q., LIN, Y.J., et al. Controllable preparation of Nano-MgO and investigation of its bactericidal properties. *Journal of Inorganic Biochemistry*, 2005, vol. 99, nº 5, p. 986-993.

13.161 – HUMMERS Jr, W.S., OFFEMAN, R.E. Preparation of graphitic oxide. *Journal of the American Chemical Society,* 1958, vol. 80, nº 6, p. 1339-1339.

13.162 – HUNT Jr, W.H. Nanomaterials: Nomenclature, novelty, and necessity. *JOM*, 2004, vol. 56, nº 10, p. 13-18.

13.163 – IIJIMA, S., ICHIHASHI, T. Single shell carbon nanotubes of 1 nm diameter. *Nature*, jun 1993, vol. 363, p. 603-605.

13.164 – IIJIMA, S., YUDASAKA, M., YAMADA, R., et al. Nano aggregates of single walled graphitic carbon nano horns. *Chemical Physics Letters*, 1999, vol. 309, nº 3, p. 165-170.

13.165 – IMHOF, R.E., BIRCH, D.J.S., THORNLEY, F.R., et al. Opto-thermal monitoring of paint degradation. *Journal of Physics D: Applied Physics,* 1985, vol. 18, nº 8, p. L103.

13.166 – INTERMEPRESAS. Las ventas de pinturas y barnices vuelven a crecer en 2014. *Interempresas*, 2014, <http://www. interempresas.net/Ferreteria/Articulos/130663-Las-ventas-de-pinturas-y-barnices-vuelven-a-crecer-en-2014.html> [consultado: 18 de julio 2017].

13.167 – IPO. Graphene, the worldwide patent landscape in 2015. *Intellectual Property Office*, 2015

<https://www.gov.uk/government/uploads/system/uploads/attachment_data/file/419651/Graphene_-_the_worldwide_patent_landscape_in_2015_-_accessible.pdf> [consultado: 25 de julio 2015].

13.168 – JAMES, T.G.H. Pintura egipcia. *Ediciones AKAL*, 1999.

13.169 – JASTRZĘBSKA, A.M., KURTYCZ, P., OLSZYNA, AR. Recent advances in graphene family materials toxicity investigations. *Journal of Nanoparticle Research*, 2012, vol. 14, nº 12, p. 1-21.

13.170 – JI, H., SUN, H., QU, X. Antibacterial applications of graphene-based nanomaterials: Recent achievements and challenges. *Advanced drug delivery reviews*, 2016.

13.171 – JIMÉNEZ MANERO, P. Materiales nanoestructurados basados en polinilina, nanotubos de carbono y grafeno. *Universidad de Zaragoza*, 2011.

13.172 – JIMENEZ-RELINQUE, E., CASTELLOTE, M. Influence of physicochemical and microstructural properties of TiO2 cementitious materials on hydroxyl radicals production and photocatalytic pollution degradation. *Book of Abstracts*, 2016. p. 229.

13.173 – JOHNSON, B.W., MCINTYRE, R. Analysis of test methods for UV durability predictions of polymer coatings. *Progress in Organic Coatings*, 1996, vol. 27, nº 1, p. 95-106.

13.174 – JOSHI, R.K., CARBONE, P., WANG, F.C., et al. Precise and ultrafast molecular sieving through graphene oxide membranes. *Science,* 2014, vol. 343, nº 6172, p. 752-754.

13.175 – KAISER, J.P., ZUIN, S., WICK, P. Is nanotechnology revolutionizing the paint and lacquer industry? A critical opinion. *Science of the Total Environment,* 2013, vol. 442, p. 282-289.

13.176 – KANG, D., KWON, J.Y., CHO, H., et al. Oxidation resistance of iron and copper foils coated with reduced graphene oxide multilayers. *ACS Nano*, 2012, vol. 6, nº 9, p. 7763-7769.

13.177 – KARIMI, L., YAZDANSHENAS, M., KHAJAVI, R., et al. Using graphene/TiO2 nanocomposite as a new route for preparation of electroconductive, self-cleaning, antibacterial and antifungal cotton fabric without toxicity. *Cellulose*, 2014, vol. 21, nº 5, p. 3813-3827.

13.178 – KASHYAP, S., MISHRA, S., BEHERA, S.K. Aqueous colloidal stability of graphene oxide and chemically converted graphene. *Journal of Nanoparticles*, 2014, vol. 2014.

13.179 – KAUR, G., ADHIKARI, R., CASS, P., et al. Electrically conductive polymers and composites for biomedical applications. *RSC Advances*, 2015, vol. 5, nº 47, p. 37553-37567.

13.180 – KAZEMI, E., GHAMARI, M.A.K., NESHANIFAM, S. The Application of Nanotechnology against Humidity in the Building Preservation of Tabriz Historical and Traditional City. *Case Study: Blue Mosque, Tabriz*. 2016.

13.181 – KHAN, M.S., ABDELHAMID, H.N., WU, H.F. Near infrared (NIR) laser mediated surface activation of graphene oxide nanoflakes for efficient antibacterial, antifungal and wound healing treatment. *Colloids and Surfaces B: Biointerfaces*, 2015, vol. 127, p. 281-291.

13.182 – KHAN, U., MAY, P., PORWAL, H., et al. Improved adhesive strength and toughness of polyvinyl acetate glue on addition of small quantities of graphene. *ACS applied materials & interfaces*, 2013, vol. 5, nºº 4, p. 1423-1428.

13.183 – KIM, H., ABDALA, A.A., MACOSKO, C.W., et al, Graphene/polymer nanocomposites, *Macromolecules Perspective*, 2010, vol. 43, nº16, p. 6515-6530.

13.184 – KIM, H., MIURA, Y., MACOSKO, C.W. Graphene/polyurethane nanocomposites for improved gas barrier and electrical conductivity. *Chemistry of Materials,* 2010, vol. 22, nº 11, p. 3441-3450.

13.185 – KIM, K.H., OH, Y., ISLAM, M.F. Graphene coating makes carbon nanotube aerogels superelastic and resistant to fatigue. *Nature nanotechnology*, 2012, vol. 7, nº 9, p. 562-566.

13.186 – KIRK, R.E., OTHMER, D.F. Enciclopedia de tecnología química. *Primera edición en español*. 1962, vol. 12, p. 417.

13.187 – KISSA, E. Dispersions: characterization, testing, and measurement. *CRC Press*, 1999.

13.188 – KOCHMANN, S. Graphene as a sensor material. *Fakultät Chemie und Pharmazie der Universität Regensburg, Deutschland,* 2014.

13.189 – KONKENA, B., VASUDEVAN, S. Understanding aqueous dispersibility of graphene oxide and reduced graphene oxide through pKa measurements. *The journal of physical chemistry letters*, 2012, vol. 3, nº 7, p. 867-872.

13.190 – KRISHNAMOORTHY, K., JEYASUBRAMANIAN, K., PREMANATHAN, M., et al. Graphene oxide nanopaint. *Carbon,* 2014, vol. 72, p. 328-337.

13.191 – KRISHNAMOORTHY, K., UMASUTHAN, N., MOHAN, R., et al. Investigation of the antibacterial activity of graphene oxide nanosheets. *Science of Advanced Materials*, 2012, vol. 4, p. 1-7.

13.192 – KROTO, H., HEATH, J.R., O´BRIEN, S.C, et al. C60: Buckminsterfullerene. *Nature*, 1985, vol. 318, nº 6042, p. 162-163.

13.193 – KUILLA, T., BHADRA, S., YAO, D., et al. Recent advances in graphene based polymer composites. *Progress in polymer science*, 2010, vol. 35, nº 11, p. 1350-1375.

13.194 – KUMAR, A., VEMULA, P.K., AJAYAN, P.M., et al. Silver-nanoparticle-embedded antimicrobial paints based on vegetable oil. *Nature materials*, 2008, vol. 7, nº 3, p. 236-241.

13.195 – KUZNETSOV, V.L., CHUVILIN, A.L., BUTENKO, Y.V., et al. Onion-like carbon from ultra-disperse diamond. *Chemical Physics Letters*, may 1994, vol. 222, nº 4, p. 343-348.

13.196 – LABBOX. Catálogo vidrio Labbox. *Akralab,* 2015.

<http://www.akralab.es/material_web/investigacion_industria/vidrio/labbox/catalogo_industria_vidrio_labbox_acralab.pdf> [consultado: 21 de enero 2016].

13.197 – LAMBOURNE, R., STRIVENS, T.A. Paint and surface coatings: theory and practice. *Elsevier*, 1999.

13.198 – LAPEDES, D.N. Diccionario de términos científicos y técnicos. *Barcelona: Marcombo, edited by Lapedes, Daniel N.,* 1981.

13.199 – LEE, C., WEI, X., KYSAR, J.W., et al. Measurement of the elastic properties and intrinsic strength of monolayer graphene. *Science*, 2008, vol. 321, nº 5887, p. 385-388.

13.200 – LEE, H.J., YEO, S.Y., JEONG, S.H. Antibacterial effect of nanosized silver colloidal solution on textile fabrics. *Journal of Materials Science*, 2003, vol. 38, nº 10, p. 2199-2204.

13.201 - LEE, Y.S., IM, J.S. Preparation of functionalized nanofibers and their applications. *INTECH Open Access Publisher*, 2010.

13.202 - LERF, A., HE, H., FORSTER, M., et al. Structure of graphite oxide revisited. *The Journal of Physical Chemistry B,* 1998, vol. 102, nº 23, p. 4477-4482.

13.203 - LEWIS, R.J. Hawley diccionario de química y productos químicos. *Ediciones Omega*, 2009.

13.204 - LI, D., MÜLLER, M.B., GILJE, S., et al. Processable aqueous dispersions of graphene nanosheets. *Nature nanotechnology,* 2008, vol. 3, nº 2, p. 101-105.

13.205 - LI, G., Properties of high volume fly ash concrete incorporating nano-SiO2. *Cement and Concrete Research*, 2004, vol. 34, p. 1043-1049.

13.206 – LI, H., SONG, Z., ZHANG, X., et al. Ultrathin, molecular-sieving graphene oxide membranes for selective hydrogen separation. *Science*, 2013, vol. 342, nº 6154, p. 95-98.

13.207 – LI, H., XIAO, H., YUAN, J., et al. *Composites Part B: Engineering*, 2004, vol. 35, nº 2, p. 185-189.

13.208 – LI, J., NIU, L., ZHENG, Z., et al. Photosensitive graphene transistors. *Advanced Materials*, 2014, vol. 26, nº 31, p. 5239-5273.

13.209 – LI, J., WANG, G., ZHU, H. Antibacterial activity of large area monolayer graphene film manipulated by charge transfer. *Scientific Reports*, 2014, vol. 4, nº 4359.

13.210 – LI, S.Y., NIKLASSON, G.A., GRANQVIST, C.G. Microstructure of cement mortar with nano-particles Nanothermochromics: Calculations for VO2 nanoparticles in dielectric hosts show much improved luminous transmittance and solar energy transmittance modulation. *Journal of Applied Physics*, 2010, vol. 108, nº 6, p. 063525.

13.211 – LI, V.C., LIM, Y.M., CHAN, Y.W. Feasibility study of a passive smart self-healing cementitious composite. *Composites Part B: Engineering*, 1998, vol. 29, nº 6, p. 819-827.

13.212 – LI, X., CAI, W., AN, J., et al. Large area synthesis of high quality and uniform graphene films on copper foils. *Science*, 2009, vol. 324, p. 1312-1314.

13.213 – LI, Y., LIU, Y., FU, Y., et al. The triggering of apoptosis in macrophages by pristine graphene through the MAPK and TGF-beta signaling pathways. *Biomaterials*, 2012, vol. 33, nº 2, p. 402-411.

13.214 – LI, Y., YUAN, H., BUSSCHE, A., et al. Graphene microsheets enter cells through spontaneous membrane penetration at edge asperities and corner sites. *Proceedings of the National Academy of Sciences*, 2013, vol. 110, nº 30, p. 12295-12300.

13.215 – LI, Z., WANG, H., HE, S., et al. Investigations on the preparation and mechanical properties of the nano-alumina reinforced cement composite. *Materials Letters*, 2006, vol. 60, nº 3, p. 356-359.

13.216 – LIANG, J., WANG, Y., HUANG, Y., et al. Electromagnetic interference shielding of graphene/epoxy composites. *Carbon*, 2009, vol. 47, nº 3, p. 922-925.

13.217 – LIAO, S.H., LIU, P.L., HSIAO, M.C., et al. One-step reduction and functionalization of graphene oxide with phosphorus-based compound to produce flame-retardant epoxy nanocomposite. *Industrial & Engineering Chemistry Research,* 2012, vol. 51, nº 12, p. 4573-4581.

13.218 – LIGETT, B. Researches find carbon nanotubes have harmful effects on warweways and algae health. *Inhabitat,* 2011

<http://assets.inhabitat.com/wp-content/blogs.dir/1/files/2011/11/Carbon-Nanotube-Pollution-1-537x392.jpg> [consultado: 25 de agosto 2015].

13.219 – LIH, E.T.Y., ZAID, R.M., LING, T.L., et al. Facile corrosion protection coating from graphene. *International Journal of Chemical Engineering and Applications,* 2012, vol. 3, nº 6, p. 453.

13.220 – LIN, D.F., LIN, K.L., CHANG, W.C., et al. Improvements of nano-SiO 2 on sludge/fly ash mortar. *Waste Management*, 2008, vol. 28, nº 6, p. 1081-1087.

13.221 – LIU, J., LIU, Z., BARROW, C.J., et al. Molecularly engineered graphene surfaces for sensing applications: A review. *Analytica chimica acta*, 2015, vol. 859, p. 1-19.

13.222 – LIU, J., YAN, H., JIANG, K. Mechanical properties of graphene platelet-reinforced alumina ceramic composites. *Ceramics International*, 2013, vol. 39, nº 6, p. 6215-6221.

13.223 – LIU, M., ZHANG, X. Graphene for next generation optical communication. *SPIE Newsroom,* 2015

<httm:http://spie.org/x88316.xml> [consultado: 23 de agosto 2015].

13.224 – LIU, S., HU, M., ZENG, T.H., et al. Lateral dimension-dependent antibacterial activity of graphene oxide sheets. *Langmuir*, 2012, 28 (33), p. 12364–12372.

13.225 – LIU, S., ZENG, T.H., HOFMANN, M., et al. Antibacterial activity of graphite, graphite oxide, graphene oxide, and reduced graphene oxide: membrane and oxidative stress. *ACS Nano*, 2011, 5 (9), p. 6971–6980.

13.226 – LIU, W., KOH, K.L., LU, J., et al. Simultaneous catalyzing and reinforcing effects of imidazole-functionalized graphene in anhydride-cured epoxies. *Journal of Materials Chemistry*, 2012, vol. 22, nº 35, p. 18395-18402.

13.227 – LÓPEZ FERNÁNDEZ, V. Nanomateriales basados en el carbono. *Universidad Autónoma de Madrid, Facultad de Ciencias, Dpto. de Química Inorgánica*, 2009.

13.228 – LOW, C.T.J., WALSH, F.C., CHAKRABARTI, M.H., et al. Electrochemical approaches to the production of graphene flakes and their potential applications. *Carbon*, 2013, vol. 54, p. 1-21.

13.229 – LU, G., OCOLA, L. E., CHEN, J. Reduced graphene oxide for room-temperature gas sensors. *Nanotechnology,* 2009, vol. 20, nº 44, p. 445502.

13.230 – LV, S., MA, Y., QIU, C., et al. Effect of graphene oxide nanosheets of microstructure and mechanical properties of cement composites. *Construction and building materials*, 2013, vol. 49, p. 121-127.

13.231– MAHMUD, G.A. Increasing the coating resistance against UV degradation and corrosion using nanocomposite coating. *Tesis Doctoral. Wichita State University*, 2009.

13.232 – MALACARA, D. Óptica básica. *Secretaría de Educación Pública., Fondo de cultura económica de México,* 1989.

13.233 – MALLÉGOL, J., LEMAIRE, J., GARDETTE, J.L Yellowing of oil-based paints. *Studies in conservation,* 2001, p. 121-131.

13.234 – MANN, S. Nanotechnology and construction. *Nanoforum Report*, 2006, p. 55.

13.235 – MARTÍN-GALLEGO, M., VERDEJO, R., LÓPEZ-MANCHADO, M.A., et al. Epoxy-graphene UV-cured nanocomposites. *Polymer*, 2011, vol. 52, nº 21, p. 4664-4669.

13.236 – MARTINEZ, G., SALAVAGIONE, H. Nanocompuestos poliméricos de grafeno: preparación y propiedades. *Revista Iberoameicana de Polímeros*, 2011, vol. 12, nº 1, p. 53-63.

13.237 – MATERIALS. Difractograma de raigs X de grafit. *Univeristat de Barcelona*, 2016

<http://www.ub.edu/cmematerials/es/content/grafito> [consultado: 18 de julio 2016].

13.238 – MATTEINI, M., MOLES, A. La Chimica nel restauro, i materiali dell´arte pittorica. *Nardini Editore, Firenze, Italia*, 1989.

13.239 – MATES, J.E., BAYER, I.S., SALERNO, M., et al. Durable and flexible graphene composites based on artists paint for conductive paper applications. *Carbon*, 2015, vol. 87, p. 163-174.

13.240 – MATHIAZHAGAN, A., JOSEPH, R. Nanotechnology: a new prospective in organic coating review. *International Journal of Chemical Engineering and Applications*, 2011, vol. 2, nº4.

13.241 – MAYER, R. The artist´s handbook of materials and techniques. *Penguin Books USA Inc., fith edition,* 1991.

13.242 – MELANDER, C., MOELLER, P.D.R., BALLARD, T.E., et al. Evaluation of dihydrooroidin as an antifouling additive in marine paint. *International biodeterioration & biodegradation*, 2009, vol. 63, nº 4, p. 529-532.

13.243 – MILLER, S.G., BAUER, J.L., MARYANSKI, M.J., et al. Characterization of epoxy functionalized graphite nanoparticles and the physical properties of epoxy matrix nanocomposites. *Composites Science and Technology,* 2010, vol. 70, nº 7, p. 1120-1125.

13.244 – MILLS, A., WANG, J., LEE, S.K., et al. An intelligence ink for photocatalytic films. *Chemical communications,* 2005, nº 21, p. 2721-2723.

13.245 – MLYUKA, N., NIKLASSON, G., GRANQVIST, C.G. Mg doping of thermochromic VO2 films enhances the optical transmittance and decreases the metal-insulator transition temperature. *Applied physics letters*, 2009, vol. 95, nº 17, p. 171909.

13.246 – MOCHALIN, V.N., SHENDEROVA, O., HO, D., et al. The properties and applications of nanodiamonds. *Nature nanotechnology,* 2012, vol. 7, nº 1, p. 11-23.

13.247 – MOLINA, J., FERNÁNDEZ, J., DEL RÍO, A.I., et al. Chemical and electrochemical study of fabrics coated with reduced graphene oxide. *Applied Surface Science*, 2013, vol. 279, p. 46-54.

13.248 – MORALES, N.J., AVÉROUS, L., CANDAL, R., et ál. Pinturas conductoras a base de poliuretano termoplástico biobased y nanotubos de carbono. *Revista Iberoamericana de Polímeros*, 2015, vol. 16, nº 6, p. 280-287.

13.249 – MUKHOPADHYAY, P., GUPTA, R.K. Trends and frontiers in graphene-based polymer nanocomposites. *Plastics Engineering*, 2011, vol. 67, nº 1, p. 32-42.

13.250 – NAESS, S.N., ELGSAETER, A., HELGESEN, G., et al. Carbon nanocones: wall structure and morphology. *Science and Technology of Advanced Materials,* 2009, vol. 10, nº 6, p. 065002.

13.251 – NANOSCALE SCIENCE & NANOTECHNOLOGY GROUP. Onion like carbon. *Newcastle University,* 2015

<http://tse3.mm.bing.net/th?id=OIP.Mf22dd04263d16bb8ce466e56e41a125co0&w=152&h=145&c=7&rs=1&qlt=90&o=4&pid=1.1> [consultado: 25 de agosto 2015].

13.252 – NANOTECHWEB. Nanoribbon muscle make good actuators. *Nanotechweb*, 2011

<http://images.iop.org/objects/ntw/news/10/4/4/image1.jpg> [consultado: 25 de agosto 2015].

13.253 – NAZARI, A., RIAHI, S. The effects of SiO 2 nanoparticles on physical and mechanical properties of high strength compacting concrete. *Composites Part B: Engineering*, 2011, vol. 42, nº 3, p. 570-578.

13.254 – NAZARI, A, RIAHI, S. Al2O3 nanoparticles in concrete and different curing media. *Energy and Buildings*, 2011, vol. 43, nº 6, p. 1480-1488.

13.255 – NEURTEK. Durómetro de lápices PHT. *Neurtek*, 2016.

<http://www.neurtek.com/es/recubrimientos/dureza-en-pinturas-y-recubrimientos/durometro-de-lapices> [consultado 18 de agosto 2016].

13.256 – NEVES, A.I.S., BOINTON, T.H., MELO, L.V., et al. Transparent conductive graphene textile fibers. *Scientific reports*, 2015, vol. 5.

13.257 – NINE, M.J., COLE, M.A., TRAN, D.N.H., et al. Graphene: a multipurpose material for protective coatings. *Journal of Materials Chemistry A,* 2015.

13.258 – NORRIS, A., SAAFI, M., ROMINE, P. Temperature and moisture monitoring in concrete structures using embedded nanotechnology/microelectromechanical systems (MEMS) sensors. *Construction and Building Materials*, 2008, vol. 22, nº 2, p. 111-120.

13.259 – NOVOSELOV, K.S., FAL´KO, V.I., COLOMBO, L., et al. A roadmap for graphene. *Nature*, 2012, vol. 490, nº 7419, p. 192-200.

13.260 – NOVOSELOV, K.S., GEIM, A.K., MOROZOV, S.V., et al. Electric field effect in atomically thin carbon films. *Science*, oct 2004, vol. 306, nº 5696, p. 666-669.

13.261 – NURAJE, N., KHAN, S.I., MISAK, H., et al. The addition of graphene to polymer coatings for improved weathering. *ISRN Polymer Science*, 2013, vol. 2013.

13.262 – OSRAM. Osram ultra vitalux 300w 230v e27. *Osram*, 2016.

<http://www.osram.es/osram_es/productos/lamparas/lamparas-especiales/lamparas-ultravioleta/ultra-vitalux/index.jsp?search_result=%2fosram_es%2fsearch%2fadvanced_search.jsp%3faction%3ddosearch%26inp_searchterm_1%3dultra%2bvitalux%26website_name%3dosram_es> [consultado: 26 de julio 2016].

13.263 – OXFORD-COMPLUTENSE, Diccionarios. Química. *Madrid: Editorial Complutense*, 1999.

13.264 – PACHECO-TORGAL, F., JALALI, S. Nanotechnology: advantages and drawbacks in the field of construction and building materials. *Construction and Building Materials*, 2011, vol. 25, nº 2, p. 582-590.

13.265 - PALET I CASAS, A. Tratado de Pintura: color, pigmentos y ensayo. *Edicions Universitat Barcelona,* 2002.

13.266 - PALOMAR, V. La normalización terminológica. *Tonos digital: Revista electrónica de estudios filológicos*, 2006, nº 11, p. 3.

13.267 - PAN, Z., HE, L., QIU, L., et al. Mechanical properties and microstructure of a graphene oxide–cement composite. *Cement and Concrete Composites*, 2015, vol. 58, p. 140-147.

13.268 - PAPPAS, S.P. Weathering of coatings-formulation and evaluation. *Progress in organic coatings,* 1989, vol. 17, nº 2, p. 107-114.

13.269 - PARDO, R., ZAYAT, M., LEVY, D. Photochromic organic–inorganic hybrid materials. *Chemical Society Reviews*, 2011, vol. 40, nº 2, p. 672-687.

13.270 - PAREDES, J.I., VILLAR-RODIL, S., MARTINEZ-ALONSO, A., et al. Graphene oxide dispersions in organic solvents. *Langmuir,* 2008, vol. 24, nº 19, p. 10560-10564.

13.271 - PARK, S., AN, J., JUNG, I., et al. Colloidal suspensions of highly reduced graphene oxide in a wide variety of organic solvents. *Nano letters*, 2009, vol. 9, nº 4, p. 1593-1597.

13.272 - PASTRANA-MARTÍNEZ, L.M., MORALES-TORRES, S., LIKODIMOS, V., et al. Advanced nanostructured photocatalysts based on reduced graphene oxide–TiO 2 composites for degradation of diphenhydramine pharmaceutical and methyl orange dye. *Applied Catalysis B: Environmental*, 2012, vol. 123, p. 241-256.

13.273 - PAUL, D.R., ROBESON, L.M. Polymer nanotechnology: nanocomposites. *Polymer*, 2008, vol. 49, nº 15, p. 3187-3204.

13.274 – PELLICER DAVIÑA, D. Revestimientos y Pinturas. *CIE Inversiones Editoriales,* 2003, p. 183-229.

13.275 – PENNISI, E. Smart coatings research shows the virtues of superficiality. *AAAS, Science,* jul 2005, vol. 309, p. 376-377.

13.276 – PERELSHTEIN, I., APPLEROT, G., PERKAS, N., et al. Sonochemical coating of silver nanoparticles on textile fabrics (nylon, polyester and cotton) and their antibacterial activity. *Nanotechnology*, 2008, vol. 19, nº 24, p. 245705.

13.277 – PÉREZ GONZÁLEZ, C., COMINO ALMENARA, P.I., SÁNCHEZ CAMACHO, R., et al. Pinturas reforzadas con hilos cortos de vidrio. *Informes de la Construcción*, 2003, vol. 54, no 484, p. 35-44.

13.278 – PÉREZ HERNÁNDEZ, C. Explotación de los córpora textuales informatizados para la creación de bases de datos terminológicas basadas en el conocimiento. *Estudios de lingüística del español,* 2002, nº 18, p. 1.

13.279 – PERRIN, F.X., IRIGOYEN, M., ARAGON, E., et al. Evaluation of accelerated weathering tests for three paint systems: a comparative study of their aging behaviour. *Polymer degradation and stability*, 2001, vol. 72, nº 1, p. 115-124.

13.280 – PHAM, V.H., CUONG, T.V., HUR, S.H., et al. Fast and simple fabrication of a large transparent chemically-converted graphene film by spray-coating. *Carbon*, 2010, vol. 48, nº 7, p. 1945-1951.

13.281 – PHILIPS. Philips MASTER Actinic BL TL-D 15W/10 Secura. *Ved Group*, 2016. <https://www.vedgroup.net/products/philips-master-actinic-bl-tl-d-15w-10-secura-qty-25-philipsuv> [consultado: 25 de julio 2016].

13.282 – PHOTONICS. Carbon fibers turned into graphene quantum dots. *Photonics*, 2012

<http://www.photonics.com/images/Web/Articles/2012/1/18/NANO_GrapheneQD3.jpg> [consultado: 25 de agosto 2015].

13.283 – PIKE, A.W.G., HOFFMANN, D.L., GARCÍA-DIEZ, M., et al. U-series dating of Paleolithic art in 11 caves in Spain. *Science*, 2012, vol. 336, nº 6087, p. 1409-1413.

13.284 – POKROPIVNY, V.V., SKOROKHOD, V.V. Classification of nanostructures by dimensionality and concept of surface forms engineering in nanomaterial science. *Materials Science and Engineering: C*, 2007, vol. 27, nº 5, p. 990-993.

13.285 – POOLE, Charles P., OWENS, Frank J. Introduction to nanotechnology. *Ed. John Wiley & Sons, Hoboken, New Jersey, USA,* 2003.

13.286 – PORRO, A., DOLADO, J.S., CAMPILLO, I., et al. Effects of nanosilica additions on cement pastes. *Applications of nanotechnology in concrete design, Dundee,* 2005, p. 87-96.

13.287 – PORWAL, H., GRASSO, S., REECE, M. J. Review of graphene–ceramic matrix composites. *Advances in Applied Ceramics*, 2013, vol. 112, no 8, p. 443-454.

13.288 – PRASAI, D., TUBERQUIA, J.C., HARL, R.R., et al. Graphene: corrosion-inhibiting coating. *ACS Nano*, 2012, vol. 6, nº 2, p. 1102-1108.

13.289 – PROCHIMIAL SURFACES. FL-GO: product structure, 2015

<https://www.google.es/url?sa=i&rct=j&q=&esrc=s&source=images&cd=&cad=rja&uact=8&ved=0CAYQjB1qFQoTCMrvzdiEp8gCFUe6GgodPeIPAA&url=http%3A%2F%2Fwww.prochimia.com%2Fnew_products.php&psig=AFQjCNGejHNyQA67SGJbiIqhax7koXsFgw&ust=1443986751920387> [consulatdo: 3 de octubre 2016].

13.290 – PUIU, T. Researchers turn Co2 seized from the air into valuable high tech material. *ZME Science*, 2015

<http://cdn.zmescience.com/wp-content/uploads/2015/08/carbon-fiber.jpeg> [consultado: 25 de agosto 2015].

13.291 – QUAGLIARINI, E., BONDIOLI, F., GOFFREDO, G.B., et al. Smart surfaces for architectural heritage: preliminary results about the application of TiO 2-based coatings on travertine. *Journal of Cultural Heritage*, 2012, vol. 13, nº 2, p. 204-209.

13.292 – QUÉNARD, D., SALLÉE, H. Micro-nano porous materials for high performance thermal insulation. *En Actes de 2nd International Symposium on Nanotechnology in Construction, Bilbao, Spain, 13th-16th November*. 2005.

13.293 – QING, Y.E., ZENAN, Z., LI, S., et al. A comparative study on the pozzolanic activity between nano-SiO2 and silica fume. *Journal of Wuhan University of Technology-Mater. Sci. Ed.,* 2006, vol. 21, nº 3, p. 153-157.

13.294 – RAFIEE, M.A., RAFIEE, J., SRIVASTAVA, I., et al. Fracture and fatigue in graphene nanocomposites. *Small*, 2010, vol. 6, nº 2, p. 179-183.

13.295 – RAGHU, A.V., LEE, Y.R., JEONG, H.M., et al. Preparation and physical properties of waterborne polyurethane/functionalized graphene sheet nanocomposites. *Macromolecular Chemistry and Physics,* 2008, vol. 209, nº 24, p. 2487-2493.

13.296 – RAKI, L., BEAUDOIN, J., ALIZADEH, R., et al. Cement and concrete nanoscience and nanotechnology. *Materials*, 2010, vol. 3, p. 918-942.

13.297 – RAMANATHAN, T., ABDALA, A.A., STANKOVICH, S., et al. Functionalized graphene sheets for polymer nanocomposites. *Nature nanotechnology*, 2008, vol. 3, nº 6, p. 327-331.

13.298 – RAMEZANZADEH, B., GHASEMI, E., MAHDAVIAN, M., et al. Covalently-grafted graphene oxide nanosheets to improve barrier and corrosion protection properties of polyurethane coatings. *Carbon*, 2015, vol. 93, p. 555-573.

13.299 – RANA, A.K., RANA, S.B., KUMARI, A., et al. Significance of nanotechnology in construction engineering. *International Journal of Recent Trends in Engineering*, 2009, vol. 1, nº 4, p. 46-48.

13.300 – REAL DECRETO 363/1995, de 10 de marzo, por el que se aprueba el Reglamento sobre clasificación, envasado y etiquetado de sustancias peligrosas.

13.301 - REAL DECRETO 255/2003, de 28 de febrero de 2003, por el que se aprueba el Reglamento sobre clasificación, envasado y etiquetado de preparados peligrosos.

13.302 – REICHEL, A., HOCHBERG, A., KÖPKE, C. Plaster, render, paint and coatings: details, products, case studies. *Walter de Gruyter*, 2004.

13.303 – REN, F., ZHU, G., REN, P., et al. In situ polymerization of graphene oxide and cyanate ester–epoxy with enhanced mechanical and thermal properties. *Applied Surface Science*, 2014, vol. 316, p. 549-557.

13.304 – RODRÍGUEZ, N.M. A review of catalytically grown carbon nanofibers. *Journal of Materials Research*, 1993, vol. 8, nº 12, p. 3233-3250.

13.305 – ROMO, L., CRUZ-SILVA, R., SEPULVEDA-GUZMAN, S., et al. The effect of a chemically modified graphene in water based corrosion coating. *ECS Transactions*, 2011, vol. 36, nº 1, p. 111-118.

13.306 – ROSE, R.M. The structure and properties of alloys. *John Wiley & Sons, Inc., New York,* 1966.

13.307 – ROYAL ELITE. Graphene oxide. *Royal Elite New Energy Science & Technology, Shanghai*, 2015

<http://tse1.mm.bing.net/th?&id=OIP.Me2d126a8dad542cdb9a2c7dca101f402o0&w=300&h=300&c=0&pid=1.9&rs=0&p=0> [consultado: 25 de agosto 2015].

13.308 – RUTGERS. Scanning electron microscope images of graphene oxide nanosheets found in aerogels. *The Nano materials & Devices Group, The State University of New Jersey*, 2014

<http://nanotubes.rutgers.edu/img_cool/micro/SEM_aerogel_M.png> [consultado: 25 de agosto de 2015].

13.309 – SAAFI, M. Wireless and embedded carbon nanotube networks for damage detection in concrete structures. *Nanotechnology,* 2009, vol. 20, nº 39, p. 395502.

13.310 – SAAFI, M., ROMINE, P. Nano-and microtechnology. *Concrete International,* 2005, vol. 27, nº 12, p. 28-34.

13.311 – SAJI, V.S., THOMAS, J. Nanomaterials for corrosion control. *Curr Science*, 2007, vol. 92, nº 1, p. 51-55.

13.312 – SAN ANDRÉS, M., CHÉRCOLES, R., DE LA ROJA, J.M., et ál. Factores responsables de la degradación química de los polímeros. Efectos provocados por la radiación lumínica sobre algunos materiales utilizados en Conservación de objetos patrimoniales. Primeros resultados. *Proceedings XI Jornada de Conservación de Arte Contemporáneo (GEIIC), Madrid,* 2010, p. 331-338.

13.313 – SANCHEZ, F., SOBOLEV, K. Nanotechnology in concrete–a review. *Construction and Building Materials*, 2010, vol. 24, nº 11, p. 2060-2071.

13.314 – SANTOS EXPÓSITO, H. Nanoelectrónica del carbono: nanotubos y nanocintas. *Tesis Doctoral, Facultad de Ciencias de la UNED*. 2012.

13.315 – SASIDHARAN, A., PANCHAKARLA, L.S., SADANANDAN, A.R., et al. Hemocompatibility and macrophage response of pristine and functionalized graphene. *Small*, 2012, vol. 8, nº 8, p. 1251-1263.

13.316 – SAVAGE, N. Materials science: super carbon. *Nature*, 2012, vol. 483, nº 7389, p. S30-S31.

13.317 – SAWANGPHRUK, M., SRIMUK, P., CHIOCHAN, P., et al. Synthesis and antifungal activity of reduced graphene oxide nanosheets. *Carbon,* 2012, vol. 50, nº 14, p. 5156-5161.

13.318 – SCHEDIN, F., GEIM, A.K., MOROZOV, S.V., et al. Detection of individual gas molecules adsorbed on graphene. *Nature* materials, 2007, vol. 6, nº 9, p. 652-655.

13.319 – SCHRIVER, M., REGAN, W., GANETT, W.J. Graphene as a long term metal oxidation barrier: worse than nothing. *ACS Nano*, 2013, vol. 7, nº 7, p. 5763-5768.

13.320 – SCHWEIGGER, E. Manual de pinturas y recubrimientos plásticos. *Ediciones Díaz de Santos,* 2005.

13.321 – SCIMAGO. Country ranking, materials science, nanoscience and nanotechnology. *Scimago Journal & Country Rank,* 2015

<http://www.scimagojr.com/countryrank.php?area=2500&category=2509&region=all&year=all&order=it&min=0&min_type=it> [consultado: 24 de julio 2015].

13.322 – SCRIVENER, K.L., KIRKPATRICK, R.J. Innovation in use and research on cementitious material. *Cement and Concrete Research*, 2008, vol. 38, nº 2, p. 128-136.

13.323 – SEDAGHAT, A., RAM, M.K., ZAYED, A., et al. Investigation of physical properties of graphene-cement composite for structural applications. *Open Journal of Composite Materials*, 2014, vol. 2014.

13.324 – SERENA DOMINGO, P.A. La nanotecnología. *CSIC, Ministerio de Ciencia e Innovación, Gobierno de España,* 2010.

13.325 – SEV, A., EZEL, M. Nanotechnology Innovations for the Sustainable Buildings of the Future. *World Academy of Science, Engineering and Technology, International Journal of Civil, Environmental, Structural, Construction and Architectural Engineering*, 2014, vol. 8, nº 8, p. 886-896.

13.326 – SHANG, J., YAO, W., ZHU, Y., et al. Structure and photocatalytic performances of glass/SnO 2/TiO 2 interface composite film. Applied Catalysis A: General, 2004, vol. 257, nº 1, p. 25-32.

13.327 – SHEET, I., HOLAIL, H., OLAMA, Z., et al. The antibacterial activity of graphite oxide, silver, impregnated graphite oxide with silver and GO-coated sand nanoparticles against waterborne. *International Journal of Current Microbiology and Applied Sciences*, 2013, vol. 2, 4, p. 1-11.

Pathogenic E.coli BL21

13.328 – SHIRAKAWA, M.A., LOH, K., JOHN, V.M., et al. Biodeterioration of painted mortar surfaces in tropical urban and coastal situations: Comparison of four paint formulations. *International Biodeterioration & Biodegradation,* 2011, vol. 65, nº 5, p. 669-674.

13.329 – SINC. Patentan una tecnología para obtener grafeno a bajo coste. *Agencia Sinc*, 2013

<http://www.agenciasinc.es/var/ezwebin_site/storage/images/multimedia/fotografias/sustituyen-el-grafito-por-coque-como-material-precursor-para-obtener-grafeno/2560715-1-esl-MX/Sustituyen-el-grafito-por-coque-como-material-precursor-para-obtener-grafeno_image800_.jpg> [consultado: 25 de agosto 2015].

13.330 – SINGH, B.P., JENA, B.K., BHATTACHARJEE, S., et al. Development of oxidation and corrosion resistance hydrophobic graphene oxide-polymer composite coating on copper. *Surface and Coatings Technology*, 2013, vol. 232, p. 475-481.

13.331 – SKOOG, D.A., LEARY, J.J. Análisis instrumental. *Mc Graw-Hill*, 1993.

13.332 – SOTO, J.L. Química Orgánica. Vol. I. Conceptos básicos. *Ed. Síntesis, segunda edición*, 2003.

13.333 – SRIVASTAVA, A., SINGH, K. Nanotechnology in civil engineering and construction: a review on state of the art and future prospects. *En Proceedings of Indian Geotechnical Conference, Kochi,* 2011. p. 1077-1080.

13.334 – STANKOVICH, S., DIKIN, D.A., DOMMETT, G.H.B., et al. Graphene-based composite materials. *Nature*, 2006, vol. 442, nº 7100, p. 282-286.

13.335 – STOOKEY, S. D. Coloration of glass by gold, silver, and copper. *Journal of the American Ceramic Society*, 1949, vol. 32, nº 8, p. 246-249.

13.336 – STRIBLING, D. Item from the past: biosphere. *Been there, seen that*, 2013

<http://www.dees-stribling.com/wp-content/uploads/2013/05/Dome.jpg> [consultado: 20 de agosto de 2015].

13.337 – STRÖCK, M. Eight allotropes of carbon. *Wikimedia Commons*, 2006

<https://upload.wikimedia.org/wikipedia/commons/thumb/f/f8/Eight_Allotropes_of_Carbon.png/557px-Eight_Allotropes_of_Carbon.png> [consultado: 20 de agosto 2015].

13.338 – SU, Y., KRAVETS, V.G., WONG, S.L., et al. Impermeable barrier films and protective coatings based on reduced graphene oxide. *Nature communications*, 2014, vol. 5.

13.339 – TAN, L.L., CHAI, S.P., MOHAMED, A.R. Synthesis and applications of graphene-based TiO2 photocatalysts. *ChemSusChem*, 2012, vol. 5, nº 10, p. 1868-1882.

13.340 – TAYLOR, J.M. New dimensions for manufacturing: a UK strategy for nanotechnology. *Office of Science and Technology, London (UK),* 2002.

13.341 – TONG, Y., BOHM, S., SONG, M. Graphene based materials and their composites as coatings. *Austin Journal of Nanomedicine & Nanotechnology*, 2013, vol. 1, nº 1, p. 1003.

13.342 - TOPSAKAL, M., ŞAHIN, H., CIRACI, S. Graphene coatings: an efficient protection from oxidation. *Physical Review B,* 2012, vol. 85, nº 15, p. 155445.

13.343 - TORRENT, J., ANTÓ, J. Medida del ángulo de contacto en materiales ópticos. *Ver y Oir*, 2007, vol. 24, nº 212, p. 6-10.

13.344 - TURCHENIUK, K., HAGE, C.H., SPADAVECCHIA, J., et al. Plasmonic photothermal destruction of uropathogenic E. coli with reduced graphene oxide and core/shell nanocomposites of gold nanorods/reduced graphene oxide. *Journal of Materials Chemistry B*, 2015, vol. 3, nº 3, p. 375-386.

13.345 - UGARTE, D. Curling and closure of graphitic networks under electron beam irradiation. *Nature*, oct 1992, vol. 359, p. 707-709.

13.346 – UNE-EN ISO. Pinturas y barnices: Materiales de recubrimiento y sistemas de recubrimiento para albañilería exterior y hormigón. Parte 11: Métodos de acondicionamiento antes de ensayo. 1062-11:2002.

13.347 – UNE-EN ISO. Pinturas y barnices: examen y preparación de las muestras para ensayo. 1513:2010.

13.348 – UNE-EN ISO. Pinturas y barnices: probetas normalizadas para ensayos. 1514:2004.

13.349 – UNE-EN ISO. Pinturas y barnices. Ensayo de corte por enrejado. 2409: 2013.

13.350 – UNE-EN ISO. Pinturas y barnices: determinación del tiempo de flujo empleando copas de flujo. 2431: 2011.

13.351 – UNE-EN ISO. Pinturas y barnices. Envejecimiento natural de recubrimientos. Exposición y evaluación. 2810:2004.

13.352 – UNE-EN ISO. Pinturas y barnices: determinación de la densidad, parte 1: método del picnómetro. 2811-1:2011.

13.353 – UNE-EN ISO. Pinturas y barnices. Determinación del brillo especular de películas de pintura no metálicas a 20º, 60º y 85º. 2813: 2015.

13.354 – UNE-EN ISO. Plásticos. Polímeros/resinas en estado líquido, en emulsión o en dispersión. Determinación de la viscosidad con el viscosímetro rotacional, con una velocidad de deformación en cizalla definida. 3219:1995.

13.355 – UNE-EN ISO. Pigmentos extendedores para pinturas. Especificaciones y métodos de ensayo. Parte 1: Introducción y métodos generales de ensayo. 3262-1:1997.

13.356 – UNE-EN ISO. Pinturas y barnices. Comparación visual del color de pinturas. 3668:2002.

13.357 – UNE-EN ISO. Agua para uso en análisis de laboratorio. Especificación y métodos de ensayo. 3696:1996.

13.358 - UNE-EN ISO. Pinturas y barnices: términos y definiciones. 4618:2014.

13.359 - UNE-EN ISO. Pinturas y barnices: Evaluación de la degradación de los recubrimientos. Designación de la intensidad, cantidad y tamaño de los tipos más comunes de defectos. Parte 2: Evaluación del grado de ampollamiento. 4628-2:2003.

13.360 - UNE-EN ISO. Pinturas y barnices: Evaluación de la degradación de los recubrimientos. Designación de la intensidad, cantidad y tamaño de los tipos más comunes de defectos. Parte 4: Evaluación del grado de agrietamiento. 4628-4:2003.

13.361 – UNE-EN ISO. Pinturas y barnices: Evaluación de la degradación de los recubrimientos. Designación de la intensidad, cantidad y tamaño de los tipos más comunes de defectos. Parte 5: Evaluación del grado de descamación. 4628-5:2003.

13.362 – UNE-EN ISO. Plásticos. Métodos de exposición a fuentes luminosas de laboratorio. Parte 1: Guía general. 4892-1:1999.

13.363 – UNE-EN ISO. Pinturas y barnices. Iluminación y procedimiento para las evaluaciones visuales de los recubrimientos. 13076:2012.

13.364 – UNE-EN ISO. Pinturas y barnices. Determinación de la conductividad y resistencia eléctricas. 15091:2012.

13.365 – UNE-EN ISO. Pinturas y barnices. Determinación de la dureza de película mediante el ensayo de lápiz. 15184:2012.

13.366 - UNIVERSAL, Enciclopedia Gran Larousse. *Larousse editorial, España*, 2006.

13.367 - UNIVERSAL, Gran Diccionario Enciclopédico. *DURVAN. SA de Ediciones Colón de Larreátegui, SA de Promoción y Ediciones Club Internacional del Libro*, 1992.

13.368 – US-NANO. Research grade graphene nanoplateles. *US Research Nanomaterials, Inc.*, 2015

<http://s.b5z.net/i/u/10091461/i/US1059-SEM-Graphene_Nanoplatelets.jpg> [consultado: 25 de agosto de 2015].

13.369– VEERAPANDIAN, M., ZHANG, L., KRISHNAMOORTHY, K., et al. Surface activation of graphene oxide nanosheets by ultraviolet irradiation for highly efficient anti-bacterials. *Nanotechnology*, 2013, vol. 24, nº 39, p. 395706.

13.370 – VERDEJO, R., BERNAL, M.M., ROMASANTA, L.J., et al. Graphene filled polymer nanocomposites. *Journal of Materials Chemistry,* 2011, vol. 21, nº 10, p. 3301-3310.

13.371 – VINK, P., KOSTER, T.P.M., FONTIJN, H.F.N., et al. UV stability of water-borne acrylic coatings. *Polymer degradation and stability,* 1995, vol. 48, nº 1, p. 155-160.

13.372 – WAJID, A.S., AHMED, H.S., DAS, S., et al. High-Performance Pristine graphene/epoxy composites with enhanced mechanical and electrical properties. *Macromolecular Materials and Engineering,* 2013, vol. 298, nº 3, p. 339-347.

13.373 – WALKER, L.S., MAROTTO, V.R., RAFIEE, M.A., et al. Toughening in graphene ceramic composites. *ACS Nano*, 2011, vol. 5, nº 4, p. 3182-3190.

13.374 – WAN, C., CHEN, B. Reinforcement and interphase of polymer/graphene oxide nanocomposites. *Journal of Materials Chemistry*, 2012, vol. 22, nº 8, p. 3637-3646.

13.375 – WANG, J.T.W., BALL, J.M., BAREA, E.M., et al. Low-temperature processed electron collection layers of graphene/TiO2 nanocomposites in thin film perovskite solar cells. *Nano letters*, 2013, vol. 14, nº 2, p. 724-730.

13.376 – WANG, J., XU, C., HU, H., et al. Synthesis, mechanical, and barrier properties of LDPE/graphene nanocomposites using vinyl triethoxysilane as a coupling agent. *Journal of Nanoparticle Research*, 2011, vol. 13, nº 2, p. 869-878.

13.377 – WANG, X., BAI, H., SHI, G. Size fractionation of graphene oxide sheets by pH-assisted selective sedimentation. *Journal of the American Chemical Society*, 2011, vol. 133, nº 16, p. 6338-6342.

13.378 – WANG, X., BAI, H., JIA, Y., et al. Synthesis of CaCO3/graphene composite crystals for ultra-strong structural materials. *RSC Advances*, 2012, vol. 2, nº 5, p. 2154-2160.

13.379 – WANG, Y.W., FU, Y.Y., WU, L.J., et al. Targeted photothermal ablation of pathogenic bacterium, Staphylococcus aureus, with nanoscale reduced graphene oxide. *Journal of Materials Chemistry B*, 2013, vol. 1, nº 19, p. 2496-2501.

13.380 – WATCHAROTONE, S., DIKIN, D.A., STANKOVICH, S., et al. Graphene-silica composite thin films as transparent conductors*. Nano letters*, 2007, vol. 7, nº 7, p. 1888-1892.

13.381 – WEGNER, T., JONES, P. Nanotechnology for the forest products industry. *Wood and Fiber Science*, 2007, vol. 37, nº 4, p. 549-551.

13.382 – WEGNER, T.H., WINANDY, J.E., RITTER, M.A. Nanotechnology opportunities in residential and non-residential construction. *En 2nd International Symposium on Nanotechnology in Construction, Bilbao, Spain,* 2005.

13.383 – WENZEL, R.N. Resistance of solid surfaces to wetting by water. *Industrial & Engineering Chemistry,* 1936, vol. 28, no 8, p. 988-994.

13.384 – WHITE, S.R., SOTTOS, N.R., GEUBELLE, P.H., et al. Autonomic healing of polymer composites. *Nature*, 2001, vol. 409, nº 6822, p. 794-797.

13.385 – WIPO. World intellectual property indicators. *WIPO*, 2016, p. 31

<http://www.wipo.int/edocs/pubdocs/en/wipo_pub_941_2016.pdf> [consultado: 18 de julio 2017].

13.386 – WOLF, E.L. Applications of graphene. *SpringerBriefs in Materials*, 2014, p. 19-38.

13.387 – WPCIA. World´s top ten paints companies 2013 annual report. *WPCIA*, 2014

<http://www.wpcia.org/news/World´s%2020Top%20ten%20Paints%20Companies%202013%20Annual%20Report.html> [consultado: 18 de julio 2017].

13.388 – WPCIA. World´s top ten paints companies 2014 annual report. WPCIA, 2015

<http://www.wpcia.org/news/World´s%2020Top%20ten%20Paints%20Companies%202014%20Annual%20Report.html> [consultado: 18 de julio 2017].

13.389 – XIA, F., MUELLER, T., LIN, Y., et al. Ultrafast graphene photodetector. *Nature nanotechnology*, 2009, vol. 4, nº 12, p. 839-843.

13.390 – XIANG, C., LU, W., ZHU, Y., et al. Carbon nanotube and graphene nanoribbon-coated conductive kevlar fibers. *ACS applied materials & interfaces*, 2011, vol. 4, nº 1, p. 131-136.

13.391 – YAMADA, T., ISHIHARA, M., HASEGAWA, M. Large area coating of graphene at low temperature using a roll-to-roll microwave plasma chemical vapor deposition. *Thin Solid Films*, 2013, vol. 532, p. 89-93.

13.392 – YANG, Z., HOLLAR, J., HE, X., et al. A self-healing cementitious composite using oil core/silica gel shell microcapsules. *Cement and Concrete Composites*, 2011, vol. 33, nº 4, p. 506-512.

13.393 – YAO, Y., CHEN, X., GUO, H., et ál. Graphene oxide thin film coated quartz crystal microbalance for humidity detection. *Applied Surface Science*, 2011, vol. 257, nº 17, p. 7778-7782.

13.394 – YOO, B.M., SHIN, H.J., YOON, H.W., et al. Graphene and graphene oxide and their uses in barrier polymers. *Journal of Applied Polymer Science*, 2014, vol. 131, nº 1.

13.395 – YOON, H.J., YANG, J.H., ZHOU, Z., et al. Carbon dioxide gas sensor using a graphene sheet. *Sensors and Actuators B: Chemical,* 2011, vol. 157, nº 1, p. 310-313.

13.396 – YU, B., WANG, X., XING, W., et al. UV-curable functionalized graphene oxide/polyurethane acrylate nanocomposite coatings with enhanced thermal stability and mechanical properties. *Industrial & Engineering Chemistry Research,* 2012, vol. 51, nº 45, p. 14629-14636.

13.397 – ZETA-METER. Everything you want to know about Zeta Potential. ZETA-METER, 2016. <http://www.zeta-meter.com/downloads.html> [consultado: 15 de abril 2016].

13.398 – ZHANG, H.B., ZHENG, W.G., YAN, Q., et al. Electrically conductive polyethylene terephthalate/graphene nanocomposites prepared by melt compounding. *Polymer*, 2010, vol. 51, nº 5, p. 1191-1196.

13.399 – ZHANG, M., MA, Y., ZHU, Y., et al. Two-dimensional transparent hydrophobic coating based on liquid-phase exfoliated graphene fluoride. *Carbon,* 2013, vol. 63, p. 149-156.

13.400 – ZHANG, Z., ZHANG, W., LI, D., et al. Mechanical and anticorrosive properties of graphene/epoxy resin composites coating prepared by in-situ method. *International journal of molecular sciences*, 2015, vol. 16, nº 1, p. 2239-2251.

13.401 – ZHOU, H., ZHAO, K., LI, W., et al. The interactions between pristine graphene and macrophages and the production of cytokines/chemokines via TLR-and NF-κB-related signaling pathways. *Biomaterials,* 2012, vol. 33, nº 29, p. 6933-6942.

13.402 – ZHU, K., WANG, H., LI, J., et al. Electrochemical and anti-corrosion behaviors of water dispersible graphene/acrylic modified alkyd resin latex composites coated carbon steel. *Journal of Applied Polymer Science*, 2016.

13.403 – ZHU, W., BARTOS, P. J. M., PORRO, A. Application of nanotechnology in construction. *Materials and Structures*, 2004, vol. 37, nº 9, p. 649-658.

13.404 – ZHU, Y., MURALI, S., CAI, W., et al. Graphene and graphene oxide: synthesis, properties and applications. *Material Views*, XX, 2010, p. 1-19.

13.405 –ZHU, Y., SUN, Z., YAN, Z., et al. Rational design of hybrid graphene films for high-performance transparent electrodes. *ACS NANO,* 2011, vol. 5, nº 8, p. 6472-6479.

13.406 – ZURUTUZA, A., MARINELLI, C. Challenges and opportunities in graphene commercialization. *Nature Nanotechnology*, 2014, vol. 9, p. 730-734.